



Calcul de la tension interfaciale de mélanges gaz / eau, gaz / huile et huile / eau par simulation moléculaire

Jean-Claude Neyt

► To cite this version:

Jean-Claude Neyt. Calcul de la tension interfaciale de mélanges gaz / eau, gaz / huile et huile / eau par simulation moléculaire. Autre. Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2013. Français. NNT : 2013CLF22392 . tel-00962483

HAL Id: tel-00962483

<https://theses.hal.science/tel-00962483>

Submitted on 21 Mar 2014

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Numéro d'ordre : D.U. 2392

UNIVERSITÉ BLAISE PASCAL
U.F.R. Sciences et Technologies

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES FONDAMENTALES

N° : 767

THÈSE

présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR D'UNIVERSITÉ
Spécialité : Chimie Physique

PAR

Jean-Claude NEYT

Master Recherche
Spécialité Chimie

CALCUL DE LA TENSION INTERFACIALE DE MÉLANGES GAZ / EAU, GAZ / HUILE ET HUILE / EAU PAR SIMULATION MOLÉCULAIRE

Soutenue publiquement le 15 novembre 2013, devant la commission d'examen

G. Maurin (Professeur, Université de Montpellier 2)	rapporteur
J.-M. Simon (Maître de Conférences, Université de Bourgogne)	rapporteur
V. Breton (Directeur de Recherche, Université de Clermont-Ferrand 2)	examineur
A. Ghoufi (Maître de Conférences, Université de Rennes 1)	examineur
V. Lachet (Ingénieur de Recherche, IFPEN)	examineur
D.J. Tildesley (Professeur, CECAM EPFL Lausanne)	examineur
A. Wender (Ingénieur de Recherche, IFPEN)	examineur
P. Malfreyt (Professeur, Université de Clermont-Ferrand 2)	directeur de thèse

Remerciement

Je tiens tout d'abord à remercier l'ensemble des membres du jury pour avoir accepté d'examiner mes travaux de thèse. Je remercie particulièrement M. Guillaume Maurin et M. Jean-Marc Simon pour le temps qu'ils ont passé à rapporter ces derniers.

Mes remerciements vont ensuite à M. Patrice Malfreyt, pour avoir dirigé cette thèse pendant trois ans. Ses connaissances concernant les systèmes interfaciaux m'ont beaucoup aidé tout au long de cette thèse. Malgré ses responsabilités qui n'ont fait qu'augmenté pendant ces trois ans, avec notamment la prise en main de l'école doctorale, vous avez toujours été réactif pour répondre à mes questions et orienter mes recherches.

Je remercie également Mme Aurélie Wender et Mme Véronique Lachet pour avoir co-encadré ma thèse IFPEN, que ce soit à distance depuis Clermont-Ferrand, mais aussi dans les locaux IFPEN à Rueil-Malmaison. J'adresse un merci tout particulier qui a une valeur d'excuse à Aurélie pour avoir corrigé mes premières versions de manuscrit truffées de fautes, mais aussi pour m'avoir bien conseillé pour réorganiser l'ensemble de mes résultats dans ce manuscrit.

Je remercie aussi Frédéric Biscay, qui m'a précédé sur la thématique des tensions interfaciales, pour m'avoir formé entre autres à l'utilisation des différents outils qu'il utilisait lors de sa thèse. Tu aurais sans nul doute apprécié lancer des jobs sur 16 noeuds de calcul en dynamique moléculaire, et post-traiter tes fichiers sur plusieurs centaines de noeuds, et avoir tes résultats en quelques heures seulement... Bonne

continuation avec tes lycéens, et bonnes vacances à toi puisque décembre approchant ton année scolaire devrait se terminer bientôt (ou presque)...

Je souhaite également remercier IFPEN pour avoir financé mes travaux, pour m'avoir permis d'utiliser des moyens de calculs intensifs très performants, mais aussi pour m'avoir proposé des stages et des conférences très intéressantes tout au long de ma thèse.

Ensuite, je souhaite remercier l'ICCF, et particulièrement Anne-Marie Delort et Agilio Padua pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire et pour m'avoir fourni les moyens matériels nécessaires au bon déroulement de la thèse.

Je tiens aussi à remercier l'ensemble de mes sauveurs qui ont su m'aider sur des problèmes informatiques tout au long de mes travaux. Je pense à Aziz Ghoufi à Rennes, Julien Devemy et Florent Goujon à Clermont-Ferrand, Jean-Marie Teuler à Orsay, mais aussi la DSI de Rueil pour les nombreux "tickets" incompréhensibles à mon actif.

Je remercie également ceux qui ont su me conseiller quand j'ai rencontré des "bizarreries" de simulation : Carlos Nieto et Dominic Tildesley, Aziz Ghoufi et Florent Goujon notamment.

Pour les quelques bons moments passés à Rueil, je remercie l'ensemble de ceux que j'ai pu croiser dans les locaux IFPEN, en particulier Anthony, Nicolas, Carole et Simon. J'ai aussi une pensée particulière pour Robin qui a partagé mon bureau à Rueil et qui a tant de fois épargné mon trousseau de clé. Je souhaite, comme tout auvergnat qui se respecte, une longue vie en milieu de tableau au Stade Toulousain !

Pour les bons moments passés à l'ICCF et ceux à venir, je remercie toute l'équipe TIM de l'ICCF. Je remercie tout particulièrement Karine pour sa rapidité d'action dans les démarches administratives pendant ma thèse, car quoi qu'on en dise, la fonction première d'un Ingénieur de Recherche n'est pas la gestion des ordres de mission des thésards, surtout quand ceux-ci ne sont pas les siens.

Mes remerciements vont aussi à Gaétan pour m'avoir supporté depuis son arrivée au laboratoire. Je te remercie pour les moments à partager notre surplus de motivation, pour tes quelques contributions scientifiques, mais aussi toutes celles qui ne l'étaient pas (non contributives ou non scientifiques, selon les cas), tes connaissances précieuses en Latex et autres langages de programmation farfelus, pour tes "fails" VIM toujours réconfortants, et bien sûr l'ensemble des joyeusetés qu'on a pu s'envoyer quotidiennement.... A quelques jours de tes premières phrases "en trois temps" de manuscrit, je te souhaite bien du courage pour cette rédaction ... Notre vengeance sera au minimum terrible concernant ton soutien pendant la phase de soutenance, mais comme promis, on s'occupera de mettre les plats sur la table pour le pot de thèse.

Mes remerciements vont bien évidemment à mon binôme, ou Mickaël pour les moins intimes, qui me supporte depuis la première année à l'université. Huit ans déjà que nous grattions le pare-bise de la voiture pour nous rendre l'hiver dans l'amphi glacial pourtant situé à moins de 200 mètres... Alors pour les journées passées à travailler le label de chimie dans la salle B qui selon nos plans devait être notre bureau, pour les journées révision de partiel finalisées par un billard en ville dès 9h30 du matin, pour les bavette-frite-sauce et les ptits-dej au Saxo qu'il a vraiment fallu arrêter, pour le petit bout de scotch sur ma sonnette pour que je daigne aller en cours, pour cette bouteille de Grants qui culmine toujours au dessus de ton buffet, pour l'ensemble de nos inventions comme la boîte réfléchissante avec une ampoule à l'intérieure qui devait recréer un Big-Bang, pour toutes les autres idées qu'on a pu avoir qui devaient révolutionner la science moderne et qui n'ont malheureusement pas aboutis, pour ce logo fait en 20 minutes qui culmine maintenant sur tous les objets ou les feuilles officielles de l'Institut de Chimie,... pour toutes ces moments et bien d'autres encore qui resteront gravés à jamais, je te remercie. Une chose est sûre, notre prochaine thèse, on la fera à deux ou on ne la fera pas du tout. Maintenant que cette thèse est terminée, nous allons pouvoir tester nos talents d'entrepreneurs, alors longue vie au projet ThermAUVER !

Enfin, ces remerciements ne seraient pas complets sans remercier celle qui m'a supporté pendant cette thèse, et qui m'a accompagné dans une région jugée à la fois hostile, polluée, atrocement sale, simplement invivable, et j'en passe. Tu m'accorderas que vivre en région parisienne offrait au moins un moment agréable à chaque fois

Remerciements

qu'il se présentait : celui du retour en Auvergne, surtout quand celui-ci est devenu définitif.

Table des matières

1	Introduction	1
1	Le défi environnemental	1
2	Captage, valorisation et stockage du CO ₂	4
3	La tension interfaciale	9
4	Objectifs de la thèse et descriptif du rapport	18
2	Simulation moléculaire	21
1	Thermodynamique statistique	21
2	Détermination d'équilibres de phases par simulation moléculaire . . .	23
3	Simulations de type Monte Carlo	25
4	Simulations de type dynamique moléculaire	32
5	Calculs d'énergie et potentiels d'interaction	39
6	Programmes utilisés et moyens de calcul déployés	47
3	Calcul de tensions interfaciales par simulation moléculaire	51
1	Méthodes de calcul de la tension interfaciale	51
2	Incertitudes sur les valeurs de tension interfaciale calculées	62
3	Dépendance de la tension interfaciale aux paramètres de simulation .	63
4	Etat des lieux de la littérature	65
4	Etude de systèmes multi-constituants en équilibre liquide / gaz	67
1	Équilibres liquide / vapeur des corps purs SO ₂ , O ₂ , N ₂ et Ar	68
2	Systèmes binaires alcane / gaz acide	88
3	Systèmes ternaires eau / mélanges de gaz : H ₂ O / N ₂ + CH ₄	103

4	Systèmes ternaires eau / mélanges de gaz : H_2O / CO_2 + H_2S . . .	114
5	Conclusions	127
5	Equilibres liquide / vapeur de saumures de chlorure de sodium : modèles polarisables et non-polarisables	129
1	Modèles	131
2	Méthodologie	135
3	Equilibres liquide / vapeur de l'eau pure	136
4	Masses volumiques de saumures de chlorure de sodium	140
5	Tensions interfaciales liquide / vapeur de saumures de chlorure de sodium	141
6	Conclusions	150
6	Equilibres liquide / liquide de type eau / huile : ajout de sel et de méthanol	153
1	Modèles	154
2	Méthodologie	154
3	Equilibre liquide / liquide de type eau / alcane	157
4	Effets de l'ajout de sel sur l'équilibre eau / alcane	159
5	Effets de l'ajout de méthanol sur l'équilibre eau / alcane	160
6	Conclusions	164
7	Conclusions et perspectives	167
	Références bibliographiques	171
	Liste des publications	183

Chapitre 1

Introduction

1 Le défi environnemental

1.1 Etat des lieux

Depuis quelques décennies, la planète connaît des bouleversements environnementaux [1]. Une élévation globale des températures moyennes provoque entre autres une fonte des glaciers qui vient élever le niveau des océans. Elle modifie aussi les climats. La faune et la flore sont touchées, puisque les habitats naturels de nombreuses espèces sont menacés. Cette situation se dégrade de jour en jour sur la planète.

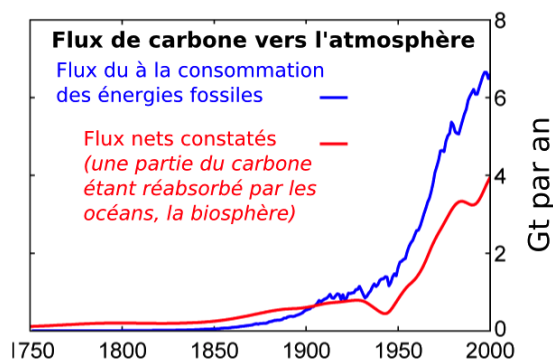


Figure 1.1 – Relations entre les flux de CO_2 anthropiques rejetés et ceux retrouvés dans l'atmosphère terrestre [2].

Les études menées sur le sujet affirment que ces changements se sont accélérés ces dernières décennies. La cause la plus probable de ces bouleversements est l'augmentation des flux de CO_2 vers l'atmosphère depuis le milieu du 20^{ème} siècle, à cause de l'utilisation de plus en plus importante d'énergies fossiles. La figure 1.1 montre l'augmentation de ces flux depuis 1750. Une partie des gaz rejetés dans l'atmosphère s'y accumule, alors que l'autre partie est absorbée par la biosphère ou les

océans. Cette dernière explique l'acidification de plus en plus importante des océans.

Le dioxyde de carbone est l'un des principaux gaz responsables de l'effet de serre. Sa concentration accrue fait augmenter la température moyenne observée à la surface de la planète. La figure 1.2 montre le lien étroit qui existe depuis des centaines de milliers d'années entre la concentration atmosphérique de dioxyde de carbone et la température moyenne observée. Les taux de CO_2 observés actuellement n'ont jamais été aussi élevés, et devraient donc correspondre à une forte augmentation de la température au cours des prochaines années. La variation de température observée actuellement semble bien plus forte que celles observées auparavant (figure 1.2).

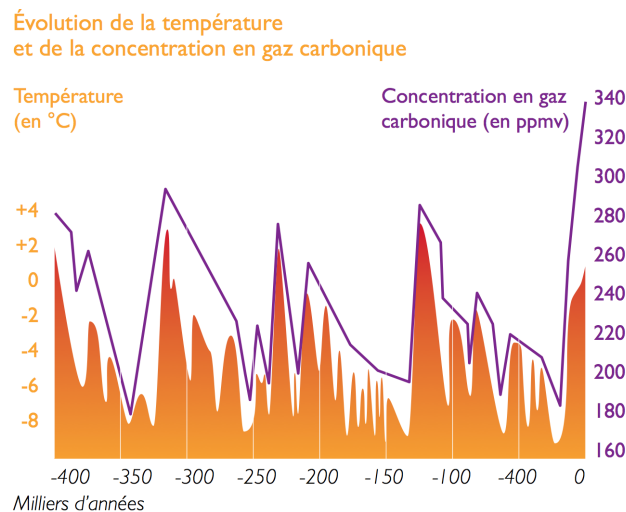


Figure 1.2 – Corrélation entre l'évolution de la température globale et la concentration atmosphérique en gaz carbonique [1].

Pour renverser la tendance et éviter une possible catastrophe climatique irréversible, il faut donc trouver des solutions pour contrer l'évolution actuelle. La communauté scientifique cherche donc depuis plusieurs années des solutions pour diminuer les quantités de CO_2 rejetées dans l'atmosphère.

1.2 Quelles solutions ?

Les différentes études réalisées concernant la recherche de solutions face aux flux trop importants de CO_2 vers l'atmosphère sont unanimes : il n'existe pas de solution unique pour inverser la tendance. Il va falloir mettre en oeuvre de nombreuses techniques à des échelles diverses pour venir à bout du problème.

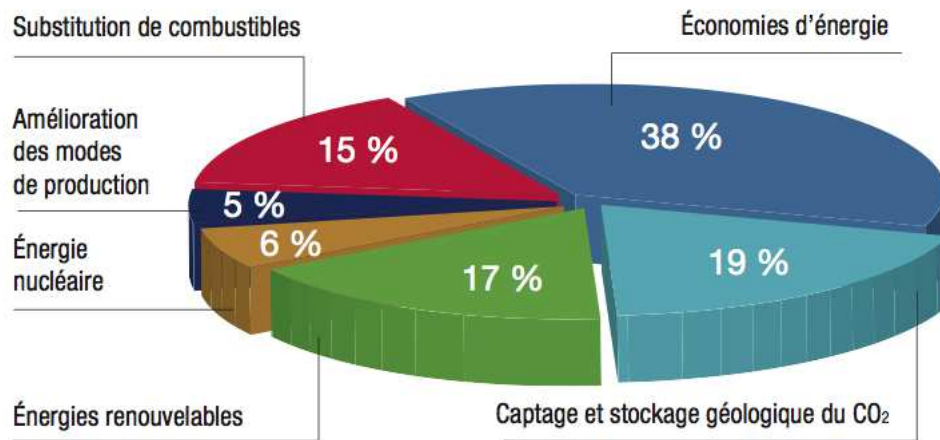


Figure 1.3 – Différentes solutions envisagées pour diminuer les émissions de CO₂ [3, 4].

L'agence internationale de l'énergie (AIE) a publié en 2010 un document [3] estimant les parts des différentes voies de réduction d'émissions de CO₂ qui devront être mises en oeuvre pour atteindre l'objectif de les réduire de 20 % au cours des prochaines décennies (figure 1.3). La part la plus importante concerne les économies d'énergie de manière générale : pour se déplacer, pour se chauffer, pour travailler, pour se nourrir,... De nouvelles solutions d'isolation, d'éclairage, de chauffage, de transport, additionnées à un changement des comportements humains devraient permettre d'atteindre cette part d'objectif (38 %). La substitution des combustibles fossiles par d'autres sources non émettrices de CO₂ permettront aussi de réduire les émissions totales. Une part plus importante d'énergies renouvelables (solaire, éolien, hydraulique,...), les technologies liées à l'hydrogène, au nucléaire, etc... y participeront également. Enfin, la modernisation des technologies de production d'énergie permettront aussi de réduire les émissions de CO₂.

Cependant, une part non négligeable de CO₂ continue à être émise dans l'atmosphère. En effet, les émissions de certaines industries ne pourront être que réduites. Il existe des solutions pour ces flux de CO₂. Il est en effet possible de capter le gaz là où il est produit, et de le transporter pour l'enfouir ou le réutiliser. La capture et le stockage du CO₂ émis sont ainsi imaginés sur des émissions fixes, là où le CO₂ est produit de manière continue et en grande quantité. Il peut s'agir des usines électriques, de cimenteries, d'usines sidérurgiques,...

2 Captage, valorisation et stockage du CO₂

Afin de réduire les émissions de dioxyde de carbone dans l'atmosphère, une solution consiste à capter ce gaz pour le stocker dans des réservoirs géologiques [5]. Cette solution pose des problèmes technologiques à différents niveaux. Tout d'abord, le CO₂ est rarement émis pur. Il faut donc mettre en oeuvre des techniques de séparation de gaz adaptées à chaque type d'effluent gazeux. Il doit ensuite être transporté en prenant les précautions nécessitées par l'acidité du gaz et son caractère corrosif. Il faut enfin trouver un lieu adapté au stockage du gaz sur le long terme, ou alors le réutiliser.

2.1 Séparation des gaz d'un effluent

Il existe principalement trois technologies permettant de capter le CO₂ d'un effluent gazeux [6]. La première est la séparation post-combustion, qui utilise un solvant dans lequel le CO₂ est préférentiellement soluble. En faisant circuler en sens inverse les gaz et le solvant dans un absorbeur, ce dernier peut se charger en CO₂ afin de purifier l'effluent. Cette technique a l'avantage d'être assez simple à mettre en oeuvre, mais a un coup énergétique important puisqu'il faut ensuite extraire le CO₂ du solvant par chauffage dans un régénérateur (pour le réutiliser). La seconde technique consiste à ne plus réaliser de combustion dans l'air, mais dans du dioxygène pur. L'intérêt de ce type de captage nommé oxycombustion est qu'en sortie de combustion, il n'y a presque plus que du CO₂ et de l'eau, qui sont alors simples à séparer. La dernière solution consiste à transformer le combustible fossile avant la combustion en un mélange de monoxyde de carbone et d'hydrogène. Le monoxyde de carbone est alors transformé en CO₂ afin d'être séparé, ne laissant que de l'hydrogène qui va produire beaucoup d'énergie par combustion, et ce sans générer de CO₂. Il existe d'autres solutions moins courantes qui utilisent des membranes pour filtrer les gaz, ou bien de la chaux vive, du charbon actif ou des zéolithes pour le piéger. Une voie cryogénique est également imaginée, et consiste à solidifier le CO₂ par refroidissement. Plus récemment, des techniques employant des liquides ioniques commencent à être testées.

Le CO₂ capté par une de ces méthodes est ensuite mis dans des conditions de température et pression correspondant à son état liquide ou supercritique. Il est alors acheminé vers un lieu de stockage ou de réutilisation. Cela se fait par pipeline

1.2 Captage, valorisation et stockage du CO₂

ou par bateau, selon si le site de captage est à terre ou en mer (figure 1.4). Ce site ne doit pas être trop éloigné car le transport du gaz générerait plus de CO₂ que le rejet du gaz en question. Il est également nécessaire de trouver un moyen de transport adapté aux gaz corrosifs, car le CO₂ à haute pression possède un fort pouvoir oxydant, en particulier en présence d'eau. C'est d'ailleurs pour cette raison qu'une phase de séchage du gaz est nécessaire afin de retirer la vapeur d'eau contenue dans celui-ci. Des équipements adaptés (pipes, flexibles, joints...) permettent ensuite d'éviter d'éventuelles fuites.

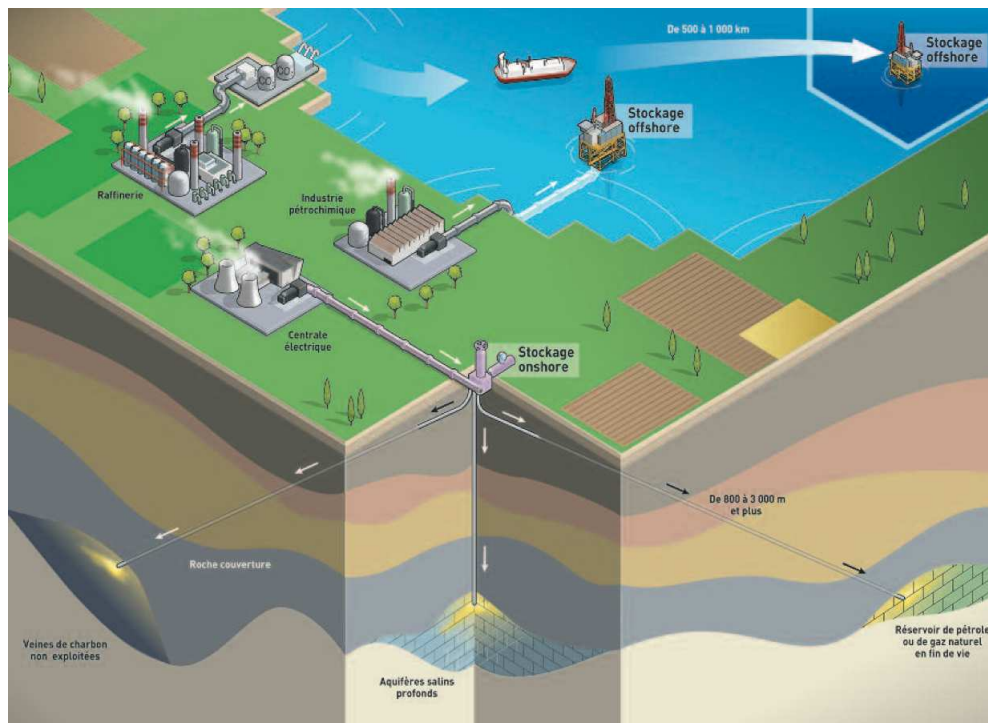


Figure 1.4 – Transport, injection et stockage géologique du CO₂ [5].

2.2 Valorisation du CO₂

La réutilisation du CO₂ issu des activités humaines atteint actuellement environ 0,5 % des émissions mondiales. Ce très faible taux est en augmentation, et il est estimé que 5 à 10 % des émissions pourraient être réutilisées. Un rapport traitant de la valorisation du CO₂ a été commandé en 2010 par l'ADEME et le Ministère de l'Ecologie [7]. Il décrit trois voies possibles de réutilisation du CO₂. La première est l'industrie chimique, où le CO₂ peut servir à générer d'autres espèces chimiques telles

que le méthanol, des résines, des polycarbonates,... La seconde concerne l'industrie, pour une utilisation du CO_2 comme gaz inerte, agent neutralisant, nettoyant,... Enfin, l'industrie pétrolière se sert depuis quelques décennies du CO_2 pour la récupération assistée des hydrocarbures [8]. Le CO_2 injecté dans les puits pétroliers facilite la récupération des hydrocarbures piégés dans la roche. Les rendements des puits peuvent ainsi être augmentés de manière significative grâce à ces techniques.

2.3 Stockage géologique du CO_2

Des gisements naturels de CO_2 existent en France depuis des millions d'années. La quantité de gaz piégé dépasse le milliard de tonnes dans certains gisements. Ainsi, il est naturel de penser que le CO_2 capté pourrait être stocké dans d'autres réservoirs géologiques. Le stockage du CO_2 peut être réalisé dans différents types de réservoirs naturels (figure 1.4) : des veines de charbon inexploitées, des aquifères salins profonds, ou bien d'anciens réservoirs de pétrole ou de gaz naturel. Ces formations sont choisies car elles ont la particularité d'être recouvertes sur leur partie supérieure d'une roche particulièrement imperméable nommée roche couverture (figure 1.5). Cette dernière a permis de piéger le pétrole, le gaz, l'eau ou le charbon depuis des millénaires et devrait donc permettre de piéger à son tour le CO_2 .

Le stockage géologique du CO_2 bénéficie des avancées technologiques de la recherche pétrolière. La récupération assistée des hydrocarbures a en effet nécessité le développement de techniques pour l'injection de gaz acides sous pression. Dans le cas d'anciens réservoirs de pétrole ou de gaz, des puits d'extraction existants peuvent être réutilisés pour injecter le gaz acide, tout comme des nouveaux puits d'injection peuvent être forés. L'injection du CO_2 dans ces formations géologiques doit être réalisée en veillant à ce que le CO_2 ne puisse pas remonter à la surface. En effet, même si la roche couverture a démontré son imperméabilité à l'eau, au pétrole ou au gaz pendant de longs millénaires, rien n'assure que cette roche sera tout aussi imperméable au contact d'un gaz acide à haute température et haute pression. Des systèmes de surveillance à court, moyen et long terme sont mis en œuvre sur les premiers sites pilotes afin de vérifier la sûreté du stockage. Cependant, afin de prévoir quelle quantité de gaz pourra être stockée durablement sans risque de fuite, il faut comprendre les mécanismes pouvant conduire aux fuites du gaz enfoui, ainsi

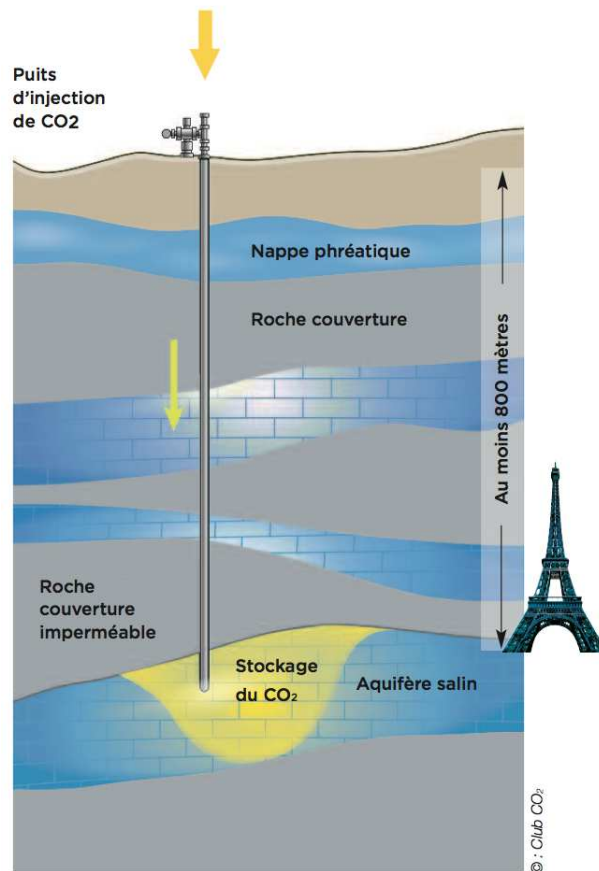


Figure 1.5 – Coupe schématique d'un stockage dans un aquifère salin [4].

que les équilibres physico-chimiques qui ont lieu au sein de ces réservoirs géologiques.

2.4 Equilibres au sein du réservoir géologique et risques de fuite

Les aquifères salins et les réservoirs d'hydrocarbures sont des structures poreuses perméables, surmontées d'une roche très peu perméable : la roche couverture (figure 1.5). Cette roche couverture, imbibée de saumure (eau pouvant être très concentrée en sels), empêche dans le cas des réservoirs d'hydrocarbures la remontée de ces derniers vers la surface. A l'injection, le CO₂ étant plus léger que les hydrocarbures ou l'eau, il va se placer en haut du réservoir, juste sous la roche couverture.

Les fuites de gaz peuvent alors se produire de plusieurs manières. Les remontés par les puits injecteurs est un des scénario de fuite préférentiel. Aussi, l'injection n'est pas anodine pour les roches souterraines. En effet, les réservoirs présentent

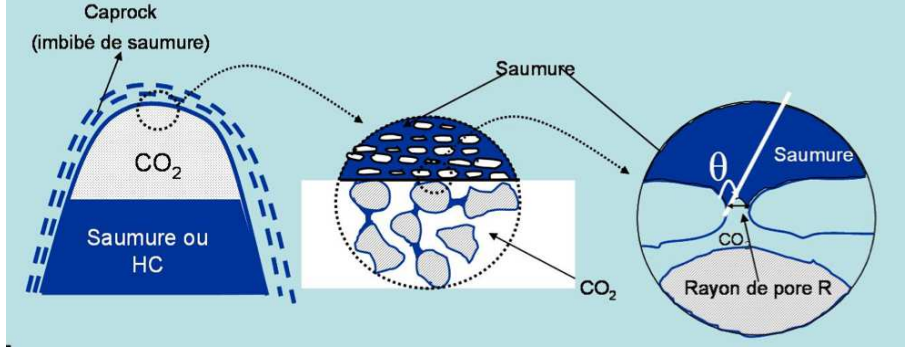


Figure 1.6 – Fuite par capillarité à travers la roche couverture [9].

fréquemment des défauts tels que des fractures, des failles, qui sous l'effet de la pression ou du refroidissement lié à l'injection peuvent conduire à la fracturation de la roche couverture. Cette même fracturation est d'ailleurs également possible sous l'effet d'un séisme ou autre événement géologique d'ampleur qui viendrait libérer le gaz stocké.

Le CO_2 stocké peut également rompre la barrière capillaire de la roche couverture. Sous l'effet de la pression, le CO_2 va déplacer la saumure des pores ou des microfailles de la roche couverture afin de remonter et traverser cette roche imperméable (figure 1.6). Il s'agit du perçage capillaire de la roche couverture. Si le pore est modélisé comme étant cylindrique, l'étanchéité capillaire est décrite par la loi de Laplace. Elle indique qu'il n'y aura perçage capillaire que si la pression du gaz enfoui excède celle du liquide mouillant la roche couverture d'une pression égale à la pression de Laplace (Eq 1.1) :

$$P_{\text{CO}_2} \geq P_{\text{H}_2\text{O}} + P_{\text{Laplace}} \text{ avec } P_{\text{Laplace}} = \frac{2\gamma_{\text{H}_2\text{O} / \text{CO}_2} \cos\theta}{R} \quad (1.1)$$

où $\gamma_{\text{H}_2\text{O} / \text{CO}_2}$ est la tension interfaciale entre le liquide mouillant (eau salée) et le CO_2 , θ l'angle de contact entre l'eau et le CO_2 et R la largeur maximale des pores considérés cylindriques de la roche couverture. Pour savoir quelle quantité maximale de gaz pourra être contenue dans un réservoir, il faut donc déterminer les valeurs de tensions interfaciales entre les phases en contact au sommet des réservoirs géolo-

giques dans les conditions de température et pression du stockage.

3 La tension interfaciale

3.1 Définition

La tension interfaciale est une grandeur physique qui quantifie le défaut énergétique provoqué par la création d'une interface entre deux phases. Au sein d'une phase dense pure, chaque molécule interagit avec toutes les molécules qui l'entourent. Ces interactions imposent la cohésion de la phase condensée. A l'interface avec une autre phase, les molécules ont un voisinage différent. Cela induit donc des interactions différentes, et par conséquent une diminution de l'énergie de cohésion. C'est pour minimiser ce défaut d'énergie de cohésion qu'un système tendra à minimiser ses interfaces avec les autres milieux.

La tension interfaciale est la grandeur qui quantifie ce défaut énergétique à l'interface. Elle est alors mesurée en J/m^2 . Il est également possible de la définir comme étant la force par unité de longueur (appliquée le long d'un axe perpendiculaire à l'interface) qu'il faudrait fournir pour étendre l'interface. Elle est alors exprimée en N.m^{-1} .

D'un point de vue étymologique, le terme "tension interfaciale" sera employé de manière générale dans ce manuscrit. Cependant, dans le cas d'une interface entre une phase dense (solide ou liquide) et un gaz, le terme "tension superficielle" ou "tension de surface" pourrait aussi être utilisé.

3.2 Manifestations de la tension interfaciale

A l'échelle humaine, la tension interfaciale se manifeste dans de nombreuses situations. Elle explique tout d'abord la sphéricité des gouttes de liquide ou des bulles, la sphère étant la forme qui minimise le mieux la surface pour un volume fixé (en négligeant la gravité). Cela explique également la coalescence de deux gouttes lorsqu'elles entrent en contact, puisque ne former qu'une seule goutte plus grosse minimise l'interface avec le milieu extérieur pour un même volume.

La tension superficielle explique aussi que certains objets légers, ou même animaux, peuvent rester à la surface d'un liquide. Une petite pièce de monnaie ou des insectes peuvent ainsi reposer sur l'eau sans couler, malgré une densité plus forte que le liquide.

La tension interfaciale explique aussi la formation d'un ménisque à la surface de l'eau dans un récipient. En effet, à l'interface eau / récipient a lieu une compétition entre les tensions interfaciales eau / air, eau / récipient et récipient / air. Le même phénomène explique la remontée de liquide par capillarité le long d'un tube fin. Certaines méthodes expérimentales utilisent ces différents phénomènes interfaciaux afin de mesurer la tension interfaciale.

3.3 Importance de la tension interfaciale

La détermination des tensions interfaciales n'est pas seulement importante pour assurer la sûreté du stockage du CO₂ dans les réservoirs géologiques. En effet, cette grandeur intervient dans toutes applications où des phases non-miscibles sont en contact. Elle joue donc un rôle dans de nombreux domaines comme l'industrie alimentaire, pharmaceutique et pétrolière par exemple.

Les phénomènes d'adsorption, de mouillage et d'adhésion sont en partie contrôlés par les tensions interfaciales. Ainsi, la conception des emballages des denrées alimentaires est réalisée en prenant en compte des données de tension interfaciale. En effet, les tensions interfaciales entre les différents polymères utilisés, les colles, les gaz sont déterminantes pour trouver les solutions technologiques adaptées [10].

L'industrie pharmaceutique se penche également sur les tensions interfaciales existantes entre les polymères emballant les médicaments et les milieux biologiques [11]. L'exemple des comprimés gastro-résistants, qui ne se détériorent pas dans l'estomac mais ailleurs dans l'organisme en est un exemple. Dans ce cas, la surface des comprimés est modifiée afin de contrôler les valeurs de tension interfaciale. Cette industrie cherche aussi à créer de meilleures émulsions, suspensions, aérosols pour lesquels les tensions interfaciales jouent un rôle important. L'aérosol nasal est un exemple évident puisque la tension interfaciale va influencer la tendance de la solution à coalescer. L'efficacité du médicament est donc directement liée au contrôle de

la tension interfaciale entre l'aérosol et l'air.

L'industrie des produits de nettoyage s'intéresse aussi aux tensions interfaciales car ce sont ces phénomènes qui régissent le piégeage des saletés par un produit nettoyant. Pour améliorer la formulation d'un produit, il faut donc contrôler au mieux la tension interfaciale existante entre le solvant, le support et le type de tâche à nettoyer.

Enfin, l'industrie pétrolière est également très dépendante des valeurs de tension interfaciale. Les nombreuses phases en contact provoquent des phénomènes d'émulsion, de flottaison, de détergence, de lubrification, de dispersion de poudres... La conception et le dimensionnement des différentes unités de traitement ou de production adaptées aux produits pétroliers nécessitent donc de connaître avec précision les tensions interfaciales entre toutes les phases qui peuvent être en contact, et dans toutes les conditions de température, de composition ou de pression nécessaires.

3.4 Déterminer la tension interfaciale

3.4.1 Méthodes expérimentales

Il existe de nombreuses méthodes expérimentales pour mesurer la tension interfaciale entre deux phases. Le choix de la méthode est réalisé en fonction des phases concernées (interface solide / gaz, solide / liquide, liquide / gaz ou liquide / liquide), des conditions de température, de pression, de la précision voulue, et enfin de l'ordre de grandeur de la valeur attendue. En effet, certaines méthodes ne sont adaptées qu'à une certaine gamme de tensions interfaciales.

La méthode de la goutte pendante est une technique consistant à maintenir une goutte de liquide dans une autre phase moins dense (liquide ou gazeuse) au bout d'un capillaire. L'observation du profil de la goutte stabilisée permet par l'équation 1.2 de calculer la tension interfaciale entre ce liquide et la phase dans laquelle elle se situe :

$$\gamma = \frac{\Delta \rho g d_e^2}{H} \quad (1.2)$$

où H est une constante dépendant du type de profil de la goutte, $\Delta\rho$ la différence de masse volumique des deux fluides, g la constante de gravité et d_e le diamètre équatorial de la goutte, comme le montre la figure 1.7.

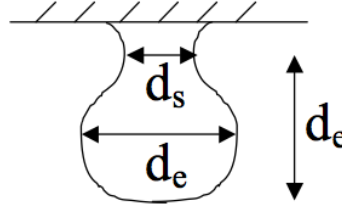


Figure 1.7 – Profil d'une goutte pendante [12].

Une technique du même type consiste à augmenter très lentement le volume d'une goutte liquide jusqu'à ce qu'elle tombe dans une phase gazeuse (le faire lentement permet de s'affranchir des aspects dynamiques comme la viscosité). La masse de la goutte tombée du capillaire permet aussi de mesurer la tension interfaciale. C'est la méthode de pesée de goutte, qui utilise la loi de Tate.

Pour les interfaces liquide / liquide qui présentent de faibles tensions interfaciales (quelques mN.m^{-1}), la méthode de la goutte tournante est souvent utilisée. Elle consiste à faire tourner rapidement une goutte de liquide 1 dans le liquide 2. La goutte prend alors une forme de long cylindre. La tension interfaciale est alors liée à la vitesse de rotation de la goutte, au rayon du cylindre de la goutte, mais aussi à la différence de masse volumique entre les deux liquides.

La simple observation d'une goutte déposée sur une surface plane solide permet de calculer une valeur de tension interfaciale à partir de la mesure de l'angle de contact θ entre la goutte et la surface solide (figure 1.8). Dans le cas d'un mouillage partiel, cet angle de contact θ (figure 1.8) est relié aux tensions interfaciales solide / gaz, solide / liquide et liquide / gaz par la loi de Young-Dupré :

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{\text{solide} / \text{gaz}} - \gamma_{\text{solide} / \text{liquide}}}{\gamma_{\text{liquide} / \text{gaz}}} \quad (1.3)$$

La remontée capillaire est une autre technique de mesure de la tension interfaciale. Elle nécessite un capillaire plongé dans une phase liquide. La hauteur atteinte

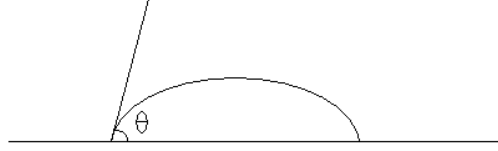


Figure 1.8 – Angle de contact θ dans le cas d'un mouillage partiel [12].

par la phase liquide est donnée par la loi de Jurin :

$$h = \frac{2\gamma \cos \theta}{\rho g r} \quad (1.4)$$

avec h la hauteur atteinte par le liquide dans le capillaire, γ la tension interfaciale, θ l'angle de contact entre le capillaire et le liquide, ρ la masse volumique du liquide, g la constante de gravité et r le rayon du capillaire.

Il existe encore d'autres techniques expérimentales pour mesurer la tension interfaciale. Pour des systèmes simples, dans des conditions standards de température et pression, toutes ces techniques sont assez simples à mettre en oeuvre. Cependant, avec des phases corrosives, toxiques, ou dans des conditions de hautes température et pression, l'éventail de techniques disponible est extrêmement réduit. Cela explique la faible quantité de valeurs de tension interfaciale disponibles dans la littérature pour de tels systèmes ou de telles conditions thermodynamiques. C'est en partie pour ces raisons que la communauté scientifique a très vite cherché à établir des modèles de prédictions de la tension interfaciale.

3.4.2 Méthodes de prédiction par des modèles thermodynamiques

L'industrie pétrolière utilise depuis très longtemps un modèle empirique pour prédire les tensions interfaciales de corps purs en équilibre liquide / vapeur. Cette méthode, dite du Parachor, est basée sur une relation mathématique entre la tension superficielle liquide / vapeur d'une espèce et ses masses volumiques liquide et vapeur. Macleod définit en 1923 [13] le Parachor P d'une espèce avec l'équation 1.5 :

$$P = \frac{M}{(\rho_l - \rho_v)} \cdot \gamma^{\frac{1}{p}} \quad (1.5)$$

Chapitre 1. Introduction

où M est la masse molaire du corps pur en g.mol^{-1} , ρ_l et ρ_v les masses volumiques des phases liquide et vapeur en kg.m^{-3} , γ la tension interfaciale liquide / vapeur en mN.m^{-1} et enfin p une constante égale à 4 ou 11/3 selon les études [14]. Cette relation appliquée aux corps purs a donné de bons résultats, en tout cas en première approximation, sur de très nombreux systèmes. La principale exception concerne l'eau pour laquelle ce modèle donne de mauvaises prédictions.

L'extension de cette théorie du Parachor à des systèmes multi-constituants a été effectuée dans les années 40 par Katz *et al.* [15]. Il s'agit d'une combinaison linéaire de l'équation 1.5 appliquée à chaque espèce, et pondérée par leur fraction molaire :

$$\gamma = \left[\sum_i P_i \left(\frac{x_i}{V_l} - \frac{y_i}{V_v} \right) \right]^p \quad (1.6)$$

où P_i est le Parachor de l'espèce i , x_i et y_i les fractions molaires de l'espèce i respectivement dans les phases liquide et vapeur, et enfin V_l et V_v les volumes molaires en L.mol^{-1} de ces deux phases. Cette équation est souvent employée pour des mélanges binaires de fluides [16]. La qualité de la prédiction est bien moins bonne que pour les espèces pures. Quand une des espèces étudiées est l'eau, le caractère prédictif du modèle devient là aussi très aléatoire.

La théorie du Parachor est donc un modèle très simple à mettre en oeuvre pour prédire des tensions interfaciales. Elle nécessite uniquement de connaître les masses volumiques et les fractions molaires de chaque espèce d'un mélange dans chaque phase. Cependant, elle fonctionne mal avec l'eau. De plus, la connaissance des masses volumiques et des fractions molaires peut être limitante car bien souvent peu de données sont disponibles dans la littérature, notamment à hautes pression et température.

D'autres modèles moins empiriques sont couramment utilisés pour prédire les tensions interfaciales. La théorie du gradient utilise l'expression du gradient de concentration de chaque espèce à l'interface entre deux phases pour prédire les tensions interfaciales [17–19]. Elle s'appuie sur quelques principes de thermodynamique. Le second principe de la thermodynamique affirme qu'un système tend spontanément à maximiser son entropie, garantissant ainsi la plus grande stabilité de celui-ci à l'équilibre thermodynamique. S'il s'agit d'un système à volume constant, c'est

l'énergie libre d'Helmholtz F exprimée dans l'équation 1.7 qui sera alors minimisée. Sinon, ce sera l'énergie libre de Gibbs G :

$$F = U - TS \quad (1.7)$$

où F est l'énergie libre d'Helmholtz, U l'énergie interne, T la température et S l'entropie.

Dans la théorie du gradient, les grandeurs thermodynamiques des systèmes hétérogènes sont considérées comme étant des fonctionnelles des concentrations locales. Une densité d'énergie libre d'Helmholtz $f(n(\vec{r}))$ est alors définie, dépendant de $n(\vec{r})$ la concentration locale à la position \vec{r} . F devient alors l'intégrale spatiale de cette densité :

$$F = \int_V f(n(\vec{r})) d^3r \quad (1.8)$$

La tension interfaciale d'un tel système est alors définie comme étant la variation de F avec l'aire A de l'interface, en maintenant T , V et N constants :

$$\gamma = \left(\frac{\partial F}{\partial A} \right)_{T,V,N} \quad (1.9)$$

Pour utiliser ce modèle, il faut donc trouver un moyen d'exprimer F . Des équations d'état sont alors utilisées. Le choix se fera en fonction du système étudié : conditions thermodynamiques, nombre de constituants, types de constituants,... De nombreuses études ont déjà montré l'efficacité de ces méthodes pour la prédiction des tensions interfaciales de corps purs ou de mélanges simples [20–25]. De plus, cette technique offre l'avantage de fournir des informations sur l'équilibre entre les phases. Les concentrations, fractions molaires, pressions, potentiels chimiques peuvent ainsi être prédits. Cependant, les équations d'état servant à exprimer l'énergie libre d'Helmholtz sont paramétrées sur des données expérimentales. Ces données sont rares pour des mélanges multi-constituants à hautes température et pression. C'est donc la principale limitation de cette méthode, qui impose donc de trouver d'autres solutions plus prédictives.

3.4.3 Méthodes par simulation moléculaire

La simulation moléculaire consiste à simuler sur ordinateur un ensemble de particules représentatif d'un système (fluide, solide, milieu poreux,...). Il existe des techniques de simulation à des échelles diverses. Le coût en temps de calcul d'une simulation moléculaire sera d'autant plus important que la taille du système simulé sera grande, et que la description des éléments le composant sera fine. Les techniques de chimie quantique par exemple représentent les électrons ou la densité d'électrons de chaque atome, gravitant autour des noyaux atomiques de chaque molécule. Cette approche très précise et très coûteuse en temps de calcul se limite à des systèmes de très petite taille. A l'opposé, les simulations mésoscopiques considèrent plusieurs molécules ou groupes d'atomes comme un unique centre de force. Entre ces deux extrêmes, les simulations atomistiques considèrent chaque molécule avec un ou plusieurs centres de force, situés ou non sur les atomes.

La simulation moléculaire permet de donner une ou plusieurs représentations à l'échelle moléculaire du système souhaité, où chaque molécule a ses propres coordonnées dans l'espace. Le calcul des grandeurs macroscopiques issues de ces configurations nécessite des notions de thermodynamique statistique qui sont détaillées dans le prochain chapitre. Le but de ces calculs est de déterminer des grandeurs macroscopiques comparables aux valeurs expérimentales observables à partir de configurations moléculaires de taille réduite représentatives de l'état d'équilibre thermodynamique du système étudié (figure 1.9).

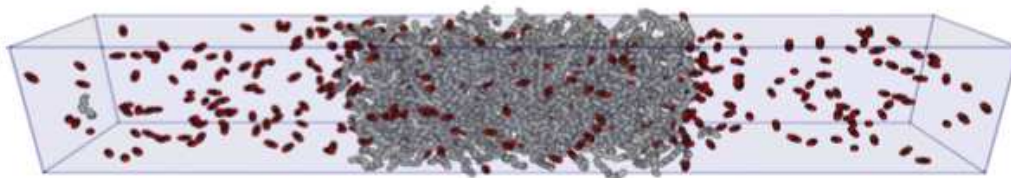


Figure 1.9 – *Exemple de boîte de simulation.*

Pour calculer l'énergie d'interaction entre les particules d'un système en simulation moléculaire, des expressions paramétrées sont disponibles dans la littérature. Celles-ci sont couramment nommées potentiels d'interaction ou champs de force,

propres à chaque modèle de molécule. Les paramètres de ces potentiels d'interaction ont été ajustés pour reproduire au mieux une ou plusieurs grandeurs physico-chimiques expérimentales de molécules modèles. Le plus souvent, les grandeurs qui servent à l'ajustement sont les pressions de vapeur saturante, les masses volumiques liquide et vapeur, l'enthalpie de vaporisation... Malheureusement, aucun de ces potentiels d'interaction n'est optimisé pour reproduire des valeurs expérimentales de tension interfaciale. Pour chaque espèce étudiée par simulation moléculaire, la bonne prédiction des tensions interfaciales n'est donc pas assurée. Pour traiter les mélanges multi-constituants, des lois de mélange généralistes sont utilisées pour déterminer les interactions entre les molécules de types différents. Ainsi, les prédictions des valeurs de tension interfaciale pour les mélanges sont donc encore simple à obtenir que celles des corps purs.

Cependant, la simulation moléculaire offre de nombreux avantages. Tout d'abord, elle permet de simuler n'importe quelle espèce de n'importe quel mélange à partir du moment où un ensemble de potentiels d'interaction est disponible pour la décrire. Il n'y a donc plus de limite concernant le nombre, la dangerosité, la corrosivité ou la toxicité des espèces étudiées. La simulation moléculaire permet également de travailler à des températures et des pressions très élevées sans contraintes, ces grandeurs n'étant que des paramètres de simulation. Il faudra uniquement veiller à ce que les potentiels choisis pour modéliser les molécules sont bien utilisés dans le domaine de validité de ces derniers. En définitive, la simulation moléculaire fournit une description fine de la zone interfaciale, ce qui permet de mieux comprendre les mécanismes et phénomènes interfaciaux et leurs conséquences sur la valeur de tension interfaciale.

Le calcul de propriétés interfaciales par simulation moléculaire ne date que de quelques dizaines d'années. En effet, ce type de calcul demande de simuler des systèmes de grande taille qu'il n'était pas possible de simuler auparavant. De nombreux travaux datant de la dernière décennie traitent de la prédiction des tensions interfaciales des corps purs en équilibre liquide / vapeur [26–29]. Les premières tensions interfaciales concernant des mélanges bi-constituants ne datent que de quelques années [30–32]. L'évolution des moyens de calcul et des méthodologies employées permet d'années en années d'étudier des systèmes de plus en plus complexes par cette voie.

4 Objectifs de la thèse et descriptif du rapport

Ces travaux de thèse s'inscrivent dans la continuité d'autres travaux sur la détermination de tensions interfaciales de mélanges par simulation moléculaire [33]. Le but principal de cette thèse est la mise en oeuvre de techniques et protocoles adaptés aux simulations de mélanges plus complexes que ceux étudiés précédemment. Les systèmes étudiés ici sont de plus en plus proches de ceux rencontrés dans le cadre du stockage géologique du CO_2 et des autres applications pétrolières.

Après cette introduction, vient donc une partie consacrée à la simulation moléculaire, en particulier aux simulations de type Monte Carlo et dynamique moléculaire qui sont les techniques utilisées lors de cette thèse. La théorie sous-jacente à ces deux types de simulation est décrite. La méthodologie employée pour calculer l'énergie des systèmes hétérogènes étudiés est également expliquée.

La partie suivante détaille les différentes méthodes de calcul de la tension interfaciale. Une explication chronologique montre comment ces méthodologies sont apparues et ont évolué (prise en compte des corrections longues distances, arrivée des nouvelles méthodes de calcul,...) au fil du temps, ainsi que les systèmes sur lesquels elles ont été appliquées.

Les dernières parties du manuscrit correspondent aux différents objectifs de cette thèse. Ceux-ci peuvent être regroupés en trois axes majeurs ayant chacun des problématiques différentes.

L'objectif principal de cette thèse est de définir une méthodologie pour le calcul des valeurs de tension interfaciale de mélanges par simulation moléculaire. L'emploi de cette méthodologie permettra de générer des valeurs de tension interfaciale de mélanges complexes contenant de nombreux constituants, comme l'exemple du gaz naturel en contact avec de l'eau. Ce système à priori assez simple fait intervenir des alcanes gazeux (propane, butane,...), des molécules d'eau et d'autres espèces mineures telles que le dioxygène, le diazote ou des composés soufrés. Ainsi, le premier objectif de la thèse est traiter des mélanges en équilibre liquide / vapeur à plusieurs constituants. Dans un premier temps, certains corps purs (le dioxyde de soufre, le dioxygène, le diazote et l'argon) sont étudiés en équilibre liquide / vapeur afin de

1.4 Objectifs de la thèse et descriptif du rapport

choisir des modèles moléculaire appropriés pour les simuler par la suite dans le cadre de mélanges. Ensuite, ce sont des équilibres binaires de type gaz / huile qui sont étudiés. Les systèmes gaz acide / alcane linéaire ont la particularité de présenter des phénomènes d'adsorption du gaz à l'interface qui sont intéressants à étudier par simulation moléculaire. Enfin, des systèmes ternaires contenant de l'eau en phase liquide et un mélange de gaz sont simulés. L'intérêt dans cette étude est de voir si les méthodes développées au cours de cette thèse permettent de prédire les tensions interfaciales de mélanges de plus de deux constituants, et surtout si la dépendance de cette dernière avec la pression et les compositions de gaz est retrouvée. Pour ces systèmes, le choix de la méthode de simulation moléculaire sera discuté, afin de trouver la méthodologie la plus appropriée.

Les roches couverture des réservoirs géologiques sont imbibées de saumure, une eau pouvant être très concentrée en sels. Obtenir des valeurs de tension interfaciale pour des systèmes contenant non plus de l'eau pure mais de l'eau salée complexifie les systèmes à simuler. En effet, les sels sont des ions, donc électriquement chargés, alors que jusqu'à présent toutes les molécules étudiées étaient globalement neutres. Dans cette partie, l'objectif est donc de trouver une méthodologie qui permettra de prédire l'élévation de la tension interfaciale des saumures de NaCl avec la molalité en sel. En parallèle, une étude sur le choix des modèles à employer pour la représentation des sels et de l'eau est menée dans ce chapitre. En effet, il existe dans la littérature de nombreux potentiels pour l'eau et les sels, certains prenant en compte la polarisabilité des espèces, d'autres non. Ainsi, des combinaisons différentes de potentiels d'interaction pour l'eau et le chlorure de sodium sont utilisées. Aucune étude n'a encore été menée pour voir l'influence de la polarisabilité sur la qualité des prédictions des tensions interfaciales de saumures. L'objectif est donc de voir quel type de potentiel permet de mieux prédire l'élévation de la tension interfaciale et des masses volumiques des saumures étudiées avec la salinité.

Le dernier objectif est l'étude d'équilibres liquide / liquide de type huile / eau. Il constitue donc la dernière partie de ce manuscrit et revêt un caractère exploratoire. En plus de l'intérêt méthodologique lié à ce type d'interfaces, l'intérêt de tels systèmes est l'ajout par la suite d'autres espèces modifiant ses propriétés. Dans un premier temps, du sel sera ajouté à l'eau afin de voir si la méthodologie employée

Chapitre 1. Introduction

permet de prédire l'élévation de la tension interfaciale avec la molalité en sel. Ensuite, différentes concentrations de méthanol seront ajoutées à l'eau. En effet, l'ajout d'une très faible quantité de méthanol fait diminuer de manière importante la tension interfaciale entre les deux phases. L'apport de cette étude est également de fournir une description moléculaire de la zone interfaciale en présence de ces espèces, afin d'expliquer leur effet sur la tension interfaciale.

Chapitre 2

Simulation moléculaire

1 Thermodynamique statistique

D'un point de vue microscopique, chaque particule d'un système peut être caractérisée par un vecteur position et un vecteur quantité de mouvement. Ces derniers ont chacun trois coordonnées dans l'espace. Un système contenant N particules a donc au total $6N$ degrés de liberté. Cet ensemble de possibilités pour un système est nommé espace des phases à $6N$ dimensions. Dans celui-ci, un point Γ correspond à un état possible du système.

La thermodynamique statistique définit des ensembles statistiques [34] comme des ensembles de points Γ de l'espace des phases qui ont des grandeurs macroscopiques communes (température, pression, potentiel chimique,...). Pour chaque ensemble statistique, tous les points de l'espace des phases sont associés à une densité de probabilité $\rho_{ens}(\Gamma)$. Un point de l'espace des phases n'aura pas la même densité de probabilité dans tous les ensembles statistiques. Citons l'exemple d'un ensemble statistique où la température est fixée à 0 K. La densité de probabilité d'un point où les quantités de mouvement des particules sont grandes sera quasi nulle. Par contre, un point de cet espace où les particules auront des quantités de mouvement nulles sera plus probable.

Une grandeur macroscopique instantanée $A(\Gamma)$ peut être calculée pour chaque point de l'espace des phases. La grandeur macroscopique observable A_{obs} correspondante, celle qui est comparable à celle qui est mesurée expérimentalement, est définie comme la moyenne sur tous les états possibles des $A(\Gamma)$ pondérés de leurs densités

Chapitre 2. Simulation moléculaire

de probabilité ρ_{ens} :

$$A_{obs} = \langle A(\Gamma) \rangle_{ens} = \sum_{\Gamma} A(\Gamma) \rho_{ens}(\Gamma) \quad (2.1)$$

On peut définir une fonction de partition Q_{ens} telle que :

$$\rho_{ens}(\Gamma) = \frac{\omega_{ens}(\Gamma)}{Q_{ens}} \quad (2.2)$$

avec $\omega_{ens}(\Gamma)$ la probabilité de trouver le point Γ dans l'espace des phases. Il devient alors possible d'écrire :

$$Q_{ens} = \sum_{\Gamma} \omega_{ens}(\Gamma) \quad (2.3)$$

et

$$A_{obs} = \frac{\sum_{\Gamma} \omega_{ens}(\Gamma) A(\Gamma)}{\sum_{\Gamma} \omega_{ens}(\Gamma)} \quad (2.4)$$

Ainsi, connaître la fonction de partition d'un système permet de déduire toutes ses grandeurs thermodynamiques. Cependant calculer une fonction de partition n'est pas possible en raison de l'infinité d'états Γ accessibles au système. Il faut donc trouver un moyen de déterminer les grandeurs thermodynamiques des systèmes sans calculer cette fonction de partition.

Dans l'espace des phases et pour un ensemble statistique considéré, la grande majorité des points a une densité de probabilité quasi nulle. Ils n'interviennent donc presque pas dans la fonction de partition. En supposant qu'il soit possible de générer un ensemble de points de l'espace des phases qui respecte les probabilités de chacun dans l'ensemble statistique, le calcul des grandeurs A_{obs} est effectué en faisant la moyenne de la grandeur $A(\Gamma)$ sur cet ensemble plus petit, comme le montre l'équation 2.1. L'échantillon d'états généré doit être assez représentatif de l'ensemble statistique choisi pour obtenir des moyennes les plus proches de la valeur théorique. La simulation moléculaire peut permettre de générer de tels ensembles de configurations.

2 Détermination d'équilibres de phases par simulation moléculaire

Pour étudier les propriétés d'une phase infinie, pure et homogène, la simulation moléculaire utilise un nombre N de molécules (allant de quelques centaines à plusieurs milliers) qui interagissent entre elles. Celles-ci sont initialement placées dans un repère virtuel.

Décrit comme cela, le système créé ne peut alors pas être représentatif d'une phase homogène infinie puisqu'il possède nécessairement des interfaces avec l'espace vide situé autour de l'ensemble de molécules. C'est pourquoi, en simulation moléculaire, les conditions périodiques aux limites sont fréquemment utilisées. Pour cela, un espace nommé boîte de simulation de volume V (variable ou non) contenant les molécules est défini initialement. Cet espace est le plus souvent un cube ou un pavé droit. Cette boîte est alors virtuellement répliquée à l'infini dans l'espace autour de la boîte initiale (figure 2.1). Il y a donc une image de chaque molécule dans toutes les boîtes virtuelles. Cela permet donc à une molécule située en bord de boîte initiale d'avoir le même environnement que les autres. La phase étudiée est donc comme infinie.

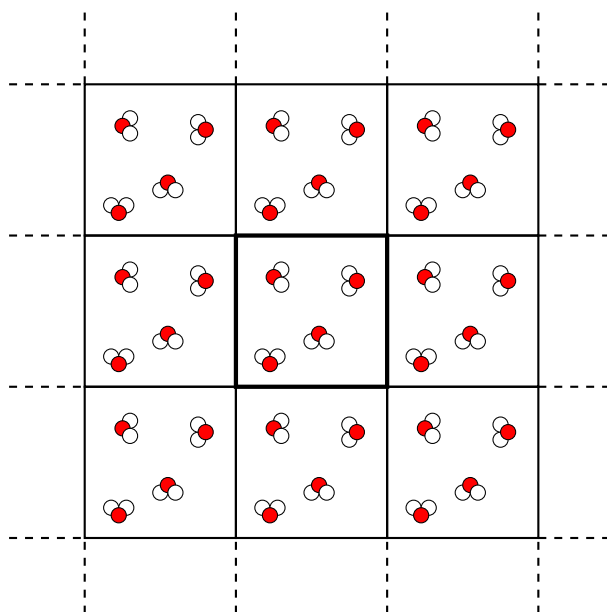


Figure 2.1 – Conditions aux limites périodiques.

Pour simuler des systèmes hétérogènes, présentant donc au moins une interface, plusieurs solutions sont possibles. La première approche, la plus intuitive, consiste à mettre au sein d'une même boîte de simulation les deux phases en contact l'une de l'autre [35]. Les conditions périodiques imposent alors la création de deux interfaces planes comme le montre la figure 2.2. Habituellement, la phase la plus dense est située au centre de la boîte. Des équilibres liquide / vapeur de corps purs peuvent être étudiés par cette approche, mais aussi des mélanges, des équilibres liquide / liquide, liquide / gaz...

Dans ce qui suit, l'axe z de la boîte de simulation sera toujours l'axe d'hétérogénéité. La longueur de la boîte de simulation selon cet axe sera donc plus grande que sur les autres. C'est selon cet axe que seront étudiés les profils des grandeurs étudiées : masses volumiques, pressions, tensions interfaciales, énergies...

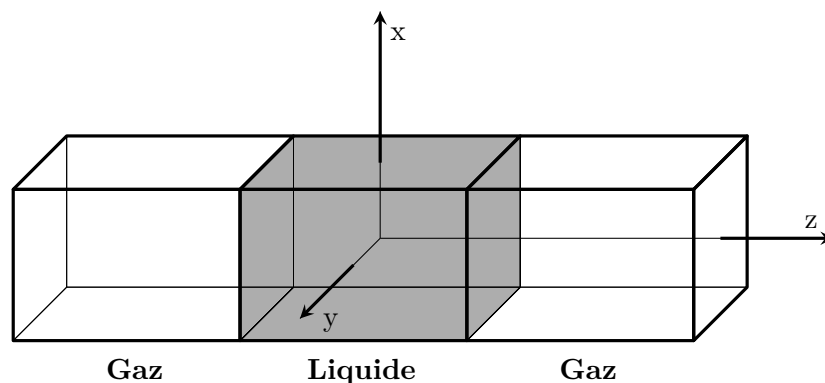


Figure 2.2 — Configuration d'un système hétérogène avec interfaces explicites de type liquide / gaz.

La seconde approche, proposée par Panagiatopoulos en 1987 [36–38], consiste à utiliser plusieurs boîtes de simulation, chacune représentant une phase. Cette méthode s'affranchit de la présence d'une interface explicite entre les différentes phases. Les molécules d'une phase n'interagissent pas avec les molécules de l'autre phase. Comme dans un système hétérogène réel dans lequel des molécules peuvent passer d'une phase à l'autre, les molécules peuvent également passer d'une boîte de simulation à l'autre (figure 2.3) via des mouvements spécifiques. Cette approche, nommée "Ensemble de Gibbs", n'est pas possible en dynamique moléculaire. Elle est cependant très couramment utilisée en simulation de type Monte Carlo. Elle offre l'avantage

de pouvoir travailler avec des systèmes de plus petite taille homogènes en densité.

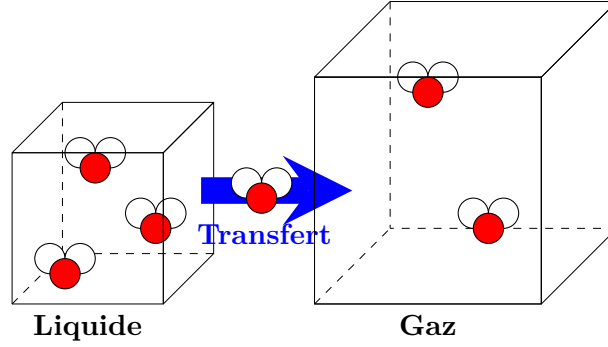


Figure 2.3 – Schématisation d'un équilibre liquide / vapeur par la méthode de l'ensemble de Gibbs, avec transfert d'une molécule d'une phase à une autre.

Quelle que soit l'approche employée pour modéliser le caractère hétérogène d'un système, la simulation moléculaire a pour but de générer un ensemble d'états (points de l'espace des phases) représentatifs de l'ensemble statistique choisi. Pour cela, les techniques de dynamique moléculaire et de Monte Carlo utilisent des voies différentes.

3 Simulations de type Monte Carlo

3.1 Principes

Les méthodes de simulation moléculaire de type Monte Carlo utilisent un processus aléatoire pour générer l'ensemble de configurations représentatif de l'ensemble statistique choisi. L'ensemble de configurations générées est nommé "chaîne de Markov". Le but est que chaque configuration de cette chaîne apparaisse avec une probabilité ρ_{ens} dans cet ensemble. Ainsi, la moyenne arithmétique des valeurs de A de chaque configuration correspondra à la valeur A_{obs} voulue.

Pour comprendre sur quoi se base les techniques de Monte Carlo, prenons l'exemple d'un ensemble statistique NVT où le volume V , le nombre de particules N et la température T sont fixés. La fonction de partition de cet ensemble statistique, nommé canonique et noté NVT , est Q_{NVT} :

$$Q_{NVT} = \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \int \exp\left(\frac{-H}{k_B T}\right) d\mathbf{p} d\mathbf{r} = \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \int \exp\left(\frac{-U_{cin} - U_{pot}}{k_B T}\right) d\mathbf{p} d\mathbf{r} \quad (2.5)$$

Chapitre 2. Simulation moléculaire

où h est la constante de Planck, \mathbf{p} et \mathbf{r} les vecteurs quantité de mouvement et position des N particules, U_{cin} l'énergie cinétique du système et U_{pot} l'énergie potentielle du système. Si on considère que l'énergie potentielle ne dépend que des positions et l'énergie cinétique que des quantités de mouvement, on peut alors écrire :

$$Q_{NVT} = \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \int \exp\left(\frac{-U_{cin}}{k_B T}\right) d\mathbf{p} \int \exp\left(\frac{-U_{pot}}{k_B T}\right) d\mathbf{r} \quad (2.6)$$

Le calcul de la propriété A dans cet ensemble peut alors s'écrire :

$$\langle A \rangle_{NVT} = \frac{\frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \int A(\mathbf{p}) \exp\left(\frac{-U_{cin}}{k_B T}\right) d\mathbf{p} \int A(\mathbf{r}) \exp\left(\frac{-U_{pot}}{k_B T}\right) d\mathbf{r}}{\frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \int \exp\left(\frac{-U_{cin}}{k_B T}\right) d\mathbf{p} \int \exp\left(\frac{-U_{pot}}{k_B T}\right) d\mathbf{r}} \quad (2.7)$$

Si la propriété A ne dépend pas des quantités de mouvement des particules, l'expression peut être simplifiée :

$$\langle A \rangle_{NVT} = \frac{\int A(\mathbf{r}) \exp\left(\frac{-U_{pot}}{k_B T}\right) d\mathbf{r}}{\int \exp\left(\frac{-U_{pot}}{k_B T}\right) d\mathbf{r}} \quad (2.8)$$

ou

$$\langle A \rangle_{NVT} = \frac{\int A(\mathbf{r}) \exp(-\beta U(\mathbf{r})) d\mathbf{r}}{Z_{NVT}} \quad (2.9)$$

avec $\beta = 1/k_B T$, et Z_{NVT} l'intégrale de configuration du système, qui est donc la fonction de partition ôtée de sa partie cinétique :

$$Z_{NVT} = \int \exp(-\beta U(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (2.10)$$

Ainsi, si chaque configuration est générée avec une probabilité proportionnelle à $\exp(-\beta U(\mathbf{r})) d\mathbf{r}$, la moyenne arithmétique de la grandeur A sur cet ensemble de configurations sera proche de la valeur voulue A_{obs} .

Un autre ensemble statistique est couramment employé dans ces travaux de thèse. Il s'agit de l'ensemble isotherme-isobare NPT , dans lequel ce n'est plus le volume du système V qui est fixé, mais la pression P . Une grandeur A configurationnelle peut également être calculée sur cet ensemble :

$$\langle A \rangle_{NPT} = \frac{\int_0^\infty V^N \exp(-\beta PV) dV \int A(\xi) \exp(-\beta U(\xi)) d\xi}{Z_{NPT}} \quad (2.11)$$

où V est le volume du système, P la pression et ξ l'ensemble des coordonnées des

2.3 Simulations de type Monte Carlo

vecteurs positions en coordonnées réduites telles que $\xi_i = r_i/L_i$ (avec L_i la longueur du système selon l'axe i). L'intégrale de configuration du système peut alors s'écrire :

$$Z_{NPT} = \int_0^\infty V^N \exp(-\beta PV) dV \int \exp(-\beta U(\xi)) d\xi \quad (2.12)$$

Ainsi, il faudra que chaque configuration soit générée avec une probabilité proportionnelle à $\exp(-\beta(U(\xi) + PV) + N \ln V)$ pour être représentative d'un ensemble statistique NPT .

Pour la simulation moléculaire de systèmes hétérogènes contenant au moins deux constituants différents, un autre ensemble statistique est utilisé dans ces travaux. Il s'agit de l'ensemble statistique NP_zAT , où seule la pression normale à l'interface est fixée (composante du tenseur de pression selon l'axe z), tout comme l'aire de l'interface A . Cet ensemble statistique permet de fixer une pression au système malgré le fait que la pression tangentielle à l'interface ne soit pas constante au niveau de l'interface pour un système hétérogène.

3.2 Algorithme et schéma de Metropolis

Afin de générer des configurations avec une probabilité d'existence proportionnelle à un facteur dépendant de l'énergie, Métropolis a proposé un algorithme en 1953 [39]. A partir d'une configuration n , une nouvelle configuration $n + 1$ est générée grâce à un mouvement quelconque d'une ou de la totalité des molécules du système. Les énergies des configurations n et $n + 1$ sont comparées. Si l'énergie a diminué, stabilisant ainsi le système, la nouvelle configuration est conservée. Si l'énergie a augmenté, la nouvelle configuration est acceptée avec une probabilité égale à $\exp(-\beta(U(\xi)))$ si l'ensemble statistique est NVT et $\exp(-\beta(U(\xi) + PV) + N)$ si c'est NPT ou NP_zAT . Pour cela, le terme exponentiel est d'abord calculé. Ensuite, un tirage aléatoire d'un nombre entre 0 et 1 est réalisé. Si le nombre aléatoire est inférieur au terme exponentiel, la nouvelle configuration plus énergétique est conservée. Dans le cas contraire, la configuration $n + 1$ est abandonnée et la simulation repart de la configuration n . Une illustration schématique de l'algorithme de Métropolis est présentée sur la figure 2.4.

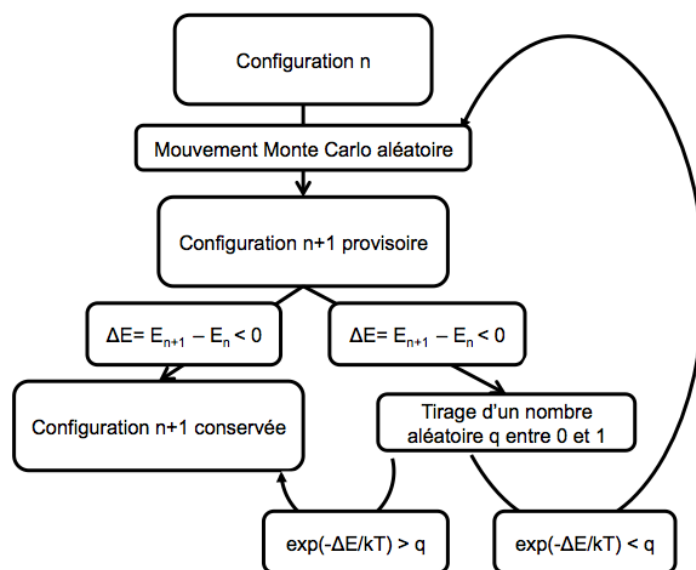


Figure 2.4 – Illustration de l'algorithme de Métropolis.

L'ensemble des configurations conservées est alors nommé "chaîne de Markov". La moyenne arithmétique des grandeurs A sur les configurations conservées sera proche de celle qui aurait pu être calculée avec la fonction de partition complète.

On remarque que la pression et la température, qui peuvent être fixées selon l'ensemble statistique utilisé, n'interviennent que dans l'expression du terme exponentiel (critère de Métropolis). C'est une des particularités des simulations de Monte Carlo. Ces grandeurs intensives ne sont pas calculées en vue d'orienter les configurations sauvées vers ces valeurs comme en dynamique moléculaire. Ici, le critère d'acceptation de Métropolis appliqué sur des configurations générées aléatoirement fait automatiquement accepter des configurations de plus en plus proches des conditions de température et pression voulues. Rien n'oblige donc à les calculer au cours de la simulation.

3.3 Mouvements Monte Carlo

Pour parcourir l'espace des configurations, de nombreux mouvements aléatoires sont possibles. Ils ont pour but de permettre au système d'accéder, théoriquement

2.3 Simulations de type Monte Carlo

au moins, à tous les points possibles de l'espace des configurations.

Le mouvement de translation consiste à choisir aléatoirement une molécule dans la boîte de simulation, et de la déplacer d'une distance aléatoire dans une direction elle aussi aléatoire. La conformation interne de la molécule est alors conservée. Ce genre de mouvement est en réalité limité à une certaine amplitude. En effet, si des distances trop grandes étaient tout le temps tentées, peu de nouvelles configurations seraient acceptées par le critère de Métropolis. Ainsi, une amplitude de translation maximale R_{max} est initialement choisie. Cette dernière évolue au cours de la simulation de telle sorte qu'environ 40 % des configurations générées par la translation soient acceptées. Pour éviter des calculs inutiles, seule l'énergie d'interaction entre la molécule déplacée et les autres est calculée pour un pas de translation. Le reste de l'énergie totale reste en effet inchangé.

Le mouvement de rotation quant à lui consiste à faire tourner une molécule choisie aléatoirement autour de son centre de masse. L'axe de rotation et son amplitude sont également choisis aléatoirement.

Le mouvement de recroissance [40, 41] consiste à détruire puis reconstruire une partie d'une molécule flexible. Un à un, les centres de force acquièrent de nouvelles positions grâce à des biais configurationnels qui ont pour but de les placer là où c'est le plus énergétiquement favorable [42–45]. Ce type de mouvement de recroissance est parfois utilisé après une rotation pour les longues molécules. En effet, faire tourner une longue molécule autour de son centre de masse pose souvent des problèmes d'encombrement. La reconstruction d'une partie de la molécule améliore ainsi les chances d'accepter le mouvement. Le mouvement de flip [40, 41] consiste à faire bouger un centre de force autour d'un axe formé par ses deux centres de force voisins. Tout comme le mouvement de recroissance, il permet d'échantillonner les différentes conformations des molécules. Il est donc essentiel pour les molécules flexibles longues ou cycliques. Le mouvement de pivot [46] permet quant à lui de faire tourner toute une partie d'une molécule flexible autour d'un axe passant par un centre de force donné. Une illustration des trois mouvements décrits dans ce paragraphe est fournie sur la figure 2.5.

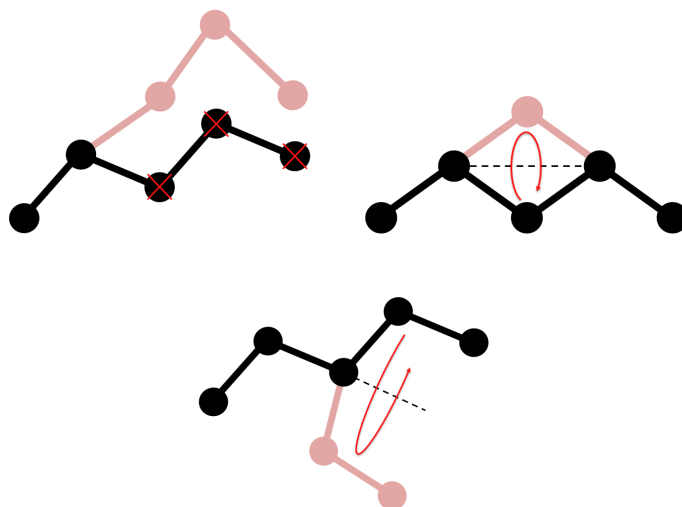


Figure 2.5 – *Illustrations des mouvements Monte Carlo de recroissance, flip et pivot sur un alcane linéaire.*

Tous ces mouvements concernent le déplacement de quelques centres de force appartenant à une seule molécule. Il en existe bien entendu d'autres. Ces mouvements permettent d'échantillonner les configurations possibles du système dans un volume V qui est maintenu constant. Cependant, si l'ensemble statistique choisi ne fixe plus le volume, il faut alors permettre au volume du système de changer.

Le mouvement consistant à changer le volume d'une boîte de simulation dépend de l'ensemble statistique. Si l'aire est maintenue constante, comme dans l'ensemble NP_NAT , alors seule la longueur de boîte L_z changera. Si l'ensemble est NPT , les trois longueurs changeront simultanément. L'amplitude aléatoire est un pourcentage du volume initial. Les molécules subissent toute une translation qui leur permet de garder les mêmes conformations internes dans la nouvelle boîte. L'énergie intermoléculaire de la boîte doit être recalculée pour pouvoir appliquer le critère de Métropolis. Comme dans le cas de la translation, une amplitude de changement de volume maximale est paramétrée, et change au cours de la simulation pour atteindre un taux d'acceptation de ce type de mouvement de l'ordre de 40 %.

Dans le cas de simulation dans l'ensemble de Gibbs, des échanges de molécules sont permis entre les boîtes. Ce type de mouvement consiste à choisir une molécule aléatoirement, la détruire dans la boîte initiale pour la reconstruire à un nouvel em-

placement dans une autre boîte de simulation [47]. Là aussi, un biais configurationnel de reconstruction peut être appliqué afin de faciliter l'insertion de la molécule [37].

Le choix du type de mouvement au cours de la simulation est aléatoire. Seules des probabilités de choix sont imposées à chaque type de mouvement. Ces probabilités sont choisies en fonction des molécules étudiées. En effet, certains types de mouvement ne sont pas applicables aux molécules rigides, et certains sont adaptés aux longues molécules flexibles.

3.4 Protocole-type de simulation

Le point de départ d'une simulation moléculaire est une configuration initiale où les centres de force des N molécules sont placés dans la ou les boîtes de simulation. Le choix du modèle pour représenter chaque type de molécule permet de définir le nombre de centres de force et une géométrie initiale pour chacun. Le choix du nombre de molécules est estimé à partir des tailles de boîtes de simulation voulues, et des masses volumiques approximatives. La création du système initial est souvent réalisée en plaçant les molécules sur les nœuds d'un réseau cubique dans la boîte de simulation. Cependant, d'autres techniques de positionnement aléatoire, ou de biais configurationnels permettent une meilleure efficacité de la phase d'équilibration.

Le système initial créé, la simulation peut donc débuter avec un premier mouvement aléatoire, accepté ou non selon le critère de Métropolis. Ces premiers mouvements conduisent progressivement à des configurations de plus en plus représentatives de l'ensemble statistique choisi. L'énergie potentielle totale du système décroît rapidement au départ. Cette phase est nommée phase d'équilibration du système. Le nombre de pas nécessaire pour équilibrer un système dépend en premier lieu du nombre de molécules et du nombre de degrés de liberté internes de chacune, mais aussi de la configuration de départ. D'un point de vue quantitatif, c'est plus souvent un nombre de cycles plutôt qu'un nombre de pas ou de mouvements qui est employé. Un cycle est défini comme N mouvements Monte Carlo, avec N le nombre de molécules du système. Au minimum 200000 cycles sont nécessaires pour équilibrer un système dans l'ensemble statistique NVT en phase homogène, encore plus si le système est hétérogène ou si le volume est variable.

Après cette phase d'équilibration, toutes les nouvelles configurations générées sont considérées comme pouvant être utilisées pour calculer les grandeurs A souhaitées. Il s'agit de la phase d'acquisition. Plus le nombre de configurations utilisées pour la moyenne sera grand, plus faible sera l'incertitude sur la valeur obtenue. Cependant, il serait trop long de toutes les utiliser pour calculer la moyenne des grandeurs A . Ainsi, seules quelques dizaines de milliers de configurations sont effectivement employées pour ces calculs.

3.5 Avantages et inconvénients

Le principal avantage des méthodes de Monte Carlo réside dans son principe même. Parcourir de manière aléatoire l'espace des configurations est le meilleur moyen de ne pas stagner dans des configurations non représentatives du système considéré. L'autre avantage important de ces techniques est la gestion simplifiée des constantes imposées par l'ensemble statistique comme la température ou la pression qui ne sont pas nécessairement calculées au cours de la simulation.

Le principal inconvénient des méthodes de Monte Carlo réside dans la proportion échantillonnage / calcul d'énergie. En effet, le mouvement d'une seule molécule nécessite le calcul d'une part importante de l'énergie totale du système. Un autre inconvénient de ce type de simulation est le nombre important de paramètres de simulation. Le choix des mouvements possibles, et leurs probabilités sont autant de paramètres à choisir, et qui peuvent avoir une influence sur le calcul de la grandeur voulue s'ils sont mal choisis. Enfin, les méthodes de Monte Carlo ne considèrent pas les quantités de mouvement des particules. Les grandeurs dépendant de l'énergie cinétique ne sont donc pas directement accessibles par ce type de simulation moléculaire.

4 Simulations de type dynamique moléculaire

4.1 Principe

La dynamique moléculaire consiste à utiliser les équations du mouvement de Newton afin de calculer une trajectoire temporelle du système simulé. Pour chaque

2.4 Simulations de type dynamique moléculaire

particule i , ces équations peuvent s'écrire :

$$m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i(t)}{dt^2} = \mathbf{f}_i(t) = - \frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}_i(t)} \quad (2.13)$$

avec U l'énergie potentielle du système, m_i la masse de la particule i , $\mathbf{r}_i(t)$ sa position à l'instant t et $\mathbf{f}_i(t)$ la force qu'elle subit à l'instant t .

Ces équations sont intégrées numériquement à intervalles réguliers. Cet intervalle, nommé pas de temps et noté δt , varie généralement entre 0,5 et 2 fs. La résolution pas à pas de ces équations fait que la trajectoire obtenue dépend de δt . Elle ne sera donc jamais la trajectoire exacte qu'auraient eu les particules si la résolution continue avait été possible. L'intégration pas à pas des équations de mouvement permet de connaître les positions, les vitesses et les accélérations subies par chaque particule à chaque pas de temps (ou pour des temps intermédiaires selon l'intégrateur, comme cela est expliqué dans la partie suivante). Différentes approches peuvent être utilisées pour cela.

4.2 Intégrateurs de la dynamique moléculaire

Parmi les méthodes permettant d'intégrer numériquement les équations du mouvement de Newton, la plus simple est sans aucun doute l'algorithme de Verlet [48]. A partir des positions d'une particule i au temps $t - \delta t$ et t , et de l'accélération subie par celle-ci au temps t , l'équation suivante permet de calculer les nouvelles positions de la particule au temps $t + \delta t$:

$$\mathbf{r}_i(t + \delta t) = 2\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(t - \delta t) + \mathbf{a}_i(t)\delta t^2 \quad (2.14)$$

avec $\mathbf{a}_i(t)$ l'accélération subie par la particule i au temps t . Cet intégrateur a majoritairement été utilisé au cours de cette thèse. Les vitesses des particules n'interviennent pas dans le calcul. Pour calculer l'énergie cinétique du système, il faut alors recalculer les vitesses en utilisant l'expression :

$$\mathbf{v}_i(t) = \frac{\mathbf{r}_i(t + \delta t) - \mathbf{r}_i(t - \delta t)}{2\delta t} \quad (2.15)$$

Un autre algorithme, nommé *leap-frog* [49], est basé sur le même principe que l'algorithme précédent à la différence près qu'il utilise des vitesses intermédiaires au demi-pas de temps :

$$\begin{aligned}\mathbf{r}_i(t + \delta t) &= \mathbf{r}_i(t) + \mathbf{v}_i(t + \frac{\delta t}{2})\delta t \\ &= \mathbf{r}_i(t) + \mathbf{v}_i(t - \frac{\delta t}{2})\delta t + \mathbf{a}_i(t)\delta t^2\end{aligned}\tag{2.16}$$

Pour calculer les vitesses correspondantes aux pas de dynamique "entiers", il faut faire la moyenne des vitesses obtenues au demi-pas de temps qui l'encadrent :

$$\mathbf{v}_i(t) = \frac{\mathbf{v}_i(t + \frac{\delta t}{2}) + \mathbf{v}_i(t - \frac{\delta t}{2})}{2}\tag{2.17}$$

Le principal défaut des intégrateurs Verlet et *leap-frog* est l'utilisation des valeurs d'accélération et position en $t - \delta t$ et $t + \delta t$, ce qui correspond à deux pas de temps δt et double ainsi l'incertitude sur ces valeurs. L'algorithme *Verlet-vitesses* [50] corrige ce défaut :

$$\begin{aligned}\mathbf{r}_i(t + \delta t) &= \mathbf{r}_i(t) + \mathbf{v}_i(t)\delta t + \frac{1}{2}\mathbf{a}_i(t)\delta t^2 \\ \mathbf{v}_i(t + \delta t) &= \mathbf{v}_i(t) + \frac{\mathbf{a}_i(t) + \mathbf{a}_i(t + \delta t)}{2}\delta t\end{aligned}\tag{2.18}$$

Ces intégrateurs respectent presque parfaitement la conservation de l'énergie totale du système dictée par le principe fondamental de la dynamique. L'ensemble des points de l'espace des phases parcouru grâce à ces intégrateurs forme ainsi une trajectoire sur une surface d'énergie totale constante.

Cependant, ces intégrateurs ne permettent pas l'étude de systèmes à température ou pression fixées. En effet, l'énergie de ces derniers doit pouvoir changer afin de converger vers des valeurs caractéristiques des conditions thermodynamiques imposées. Il faut donc employer des techniques spécifiques pour fixer la température et la pression des systèmes simulés.

4.3 Simulations à température fixée

Travailler dans un ensemble statistique à température constante en dynamique moléculaire nécessite l'utilisation d'un thermostat. La dynamique newtonienne conservant l'énergie totale du système, ce thermostat est donc un outil capable de réguler

2.4 Simulations de type dynamique moléculaire

cette énergie afin que celle-ci corresponde à la bonne température. En effet, il existe un lien direct entre la température du système et la composante cinétique de son énergie :

$$\sum_i^N \frac{1}{2} m \mathbf{v}_i^2 = \frac{3}{2} N k_B T \quad (2.19)$$

Un des moyens les plus simples pour réguler la température cinétique instantanée $T(t)$ d'un système est de multiplier toutes les vitesses des particules par un facteur $\lambda = \sqrt{T_{voulue}/T(t)}$, à intervalle de temps régulier Δt [51].

Un autre moyen pour réguler la température du système est d'utiliser un bain thermostatique externe dont la température est fixée à la température voulue [52]. Ce bain, imaginé par Berendsen, permet d'ajouter ou de retirer de l'énergie au système de manière appropriée. Les vitesses sont modifiées de telle manière que la variation de température appliquée soit proportionnelle à la différence entre la température cinétique actuelle et celle du bain :

$$\frac{dT(t)}{dt} = \frac{1}{\tau} (T_{bain} - T(t)) \quad (2.20)$$

où τ est un paramètre qui gère le couplage entre la température du bain et celle du système. Cette expression favorise une approche exponentielle de la température du système vers celle du bain. Les vitesses sont régulées à intervalle de temps réguliers Δt , avec :

$$\Delta t = \frac{\delta t}{\tau} (T_{bain} - T(t)) \quad (2.21)$$

Le facteur multiplicatif pour les vitesses est alors :

$$\lambda^2 = 1 + \frac{\delta t}{\tau} \left(\frac{T_{bain}}{T(t)} - 1 \right) \quad (2.22)$$

τ est choisi plus grand ou égal au pas de temps δt de la simulation. Plus il est grand, moins le système sera couplé au bain, et plus la température tendra lentement vers la température voulue (approche moins brutale pour les vitesses). A l'inverse, une valeur faible sera synonyme de fort couplage. Pour un pas de temps de 1 fs, une valeur de τ appropriée pourrait être environ de 0,5 ps.

Dans un système équilibré, les valeurs absolues des vitesses des particules forment une distribution canonique de vitesses centrée autour d'une vitesse moyenne. Les

Chapitre 2. Simulation moléculaire

deux thermostats présentés précédemment consistant à multiplier les vitesses des particules par un facteur λ , elles ne modifient jamais les distributions de vitesses initiales. Ainsi, s'il existe au début de la simulation des disparités entre les vitesses des particules telles qu'elles ne forment pas une distribution canonique, cette mauvaise distribution sera conservée tout au long de la dynamique.

Une approche différente, développée par Nosé [53] et améliorée par Hoover [54] par la suite, consiste à ne plus considérer le bain comme une entité externe, mais comme un élément interne du système. Ce réservoir représente un degré de liberté supplémentaire au système, noté s . L'énergie potentielle de ce réservoir est définie comme $(f + 1)k_B T \ln s$, avec f le nombre total de degrés de liberté du système physique, T la température désirée. On lui définit également une énergie cinétique $(Q/2)(ds/dt)^2$, avec Q un paramètre qui a pour unité $J.s^2$, et qui peut être considéré comme la "masse" de ce nouveau degré de liberté. De manière analogue au paramètre τ dans la méthode de Berendsen, Q va permettre de réguler le couplage entre le bain et le système physique réel.

Avec cette approche différente, ce n'est plus l'énergie totale du système de particules physiques qui est conservée au cours de la dynamique (énergie cinétique + énergie potentielle), mais celle du système étendu (système réel + bain). L'ajout du degré de liberté s modifie les expressions temporelles. Le calcul des vitesses des particules physiques est modifié : elles dépendent de s , qui peut prendre une infinité de valeurs au cours de la simulation :

$$\mathbf{v}_i = s \frac{d\mathbf{r}_i}{dt} \quad (2.23)$$

où \mathbf{r}_i sont les positions des particules dans la simulation et \mathbf{v}_i les vitesses dites réelles calculées. Le pas de temps de la simulation réelle est donné par la relation :

$$\delta t = s \delta t' \quad (2.24)$$

Le paramètre Q contrôle les échanges d'énergie entre le système et le réservoir. Avec une valeur de Q trop grande, les échanges seront faibles. Avec une valeur de Q trop faible, l'énergie du système pourrait osciller violemment, posant des problèmes d'équilibration. Dans les simulations de dynamique moléculaire réalisées au cours de

cette thèse, le thermostat de Nosé-Hoover est principalement utilisé.

4.4 Simulations à pression fixée

Imposer la pression d'un système est également possible en dynamique moléculaire. Pour un système macroscopique, le moyen le plus simple de réguler la pression est de changer le volume V . On définit alors une compressibilité isotherme telle que :

$$\kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad (2.25)$$

L'approche employée en dynamique moléculaire est la même. Les méthodes permettant de réguler la pression au cours d'une simulation sont très analogues à celles imposant la température. Ainsi, la méthode de Berendsen peut être appliquée de cette manière :

$$\frac{dP(t)}{dt} = \frac{1}{\tau_p} (P_{bath} - P(t)) \quad (2.26)$$

Avec cette approche, c'est le volume V du système qui doit être multiplié par le facteur λ :

$$\lambda = 1 - \kappa \frac{\delta t}{\tau_p} (P - P_{bath}) \quad (2.27)$$

Il est possible de faire le changement de volume sur une seule dimension de la boîte ou sur plusieurs. L'approche la plus commune est de multiplier chacune des trois longueurs de boîte, et chaque position des molécules par le facteur $\lambda^{1/3}$. Le paramètre κ peut être relié à τ_p pour ne former qu'une seule constante. La relation est différente si on souhaite considérer le système isotrope ou anisotrope.

Une approche similaire à celle de Nosé-Hoover pour la température a également été développée pour la pression par Anderson [55]. C'est celle-ci qui est utilisée pour les simulations de dynamique moléculaire réalisées au cours de ces travaux de thèse.

4.5 Protocole-type de simulation

Tout comme en simulation de type Monte Carlo, le système initial est créé en positionnant les N molécules et leurs centres de force dans la boîte de simulation. La différence principale est qu'au premier pas de dynamique, il va falloir définir les

vitesses initiales des molécules. On attribue donc des vitesses de translation et rotation aléatoires, en respectant toutefois une distribution canonique globale, et en respectant aussi la température imposée si elle existe. Le thermostat aura la charge de réguler ensuite ces vitesses à intervalle de temps réguliers Δt afin de toujours garder une température du système proche de celle souhaitée.

Même si la température voulue est grande, les premiers pas de dynamique doivent souvent être effectués à faible température et pression. En effet, demander une température importante trop tôt induirait des vitesses initiales trop grandes, tout comme une forte pression ferait diminuer le volume de la boîte de simulation de manière trop brutale. Travailler directement dans un ensemble statistique NPT est donc déconseillé. Il est préférable de faire les premiers pas de dynamique dans un ensemble temporaire, par exemple NVT à température basse, pour faire diminuer la température et la pression au sein du système. Ensuite, une fois que la pression s'est stabilisée et que la température est proche de celle désirée, il devient possible de reprendre un ensemble statistique où le volume peut changer.

Il faut ensuite laisser du temps au système pour s'équilibrer. Quelques nanosecondes sont ainsi simulées. Une fois le système stable, c'est à dire quand les composantes de l'énergie totale du système, la température, la pression, le volume,... ont convergé et oscillent légèrement autour d'une valeur moyenne, la phase d'acquisition peut débuter.

La phase d'acquisition est la phase où des configurations sont enregistrées et servent au calcul des grandeurs souhaitées. Comme en Monte Carlo, seules quelques dizaines de milliers de configuration servent aux calcul des moyennes. Un intervalle de temps de quelques dizaines de picosecondes est laissé entre deux configurations servant au calcul des moyennes.

4.6 Avantages et inconvénients

Le principal avantage de la dynamique moléculaire est la qualité d'échantillonnage. À chaque pas de temps, toutes les molécules ont bougé dans la boîte de simulation : il s'agit de mouvements collectifs difficilement réalisables en Monte Carlo. La proportion mouvement / temps de calcul d'énergie est donc bien meilleure avec

cette technique par rapport aux techniques de type Monte Carlo. De plus, les molécules ont une vitesse définie à tout instant qui permet d'accéder à des grandeurs dynamiques, telles que la diffusion, la viscosité, etc...

Un des inconvénients de la dynamique moléculaire est le recours à des thermostats et barostats pour réguler la température et la pression. Le comportement du système au cours de la simulation est en fait très dépendant de ceux-ci. Un autre inconvénient de cette technique de simulation est l'utilisation d'un pas de temps fini pour la dynamique, qui peut lui aussi avoir des répercussions sur le résultat final. Aussi, la dynamique moléculaire rend plus lent le passage de barrière d'énergie dans l'espace des phases.

Quelle que soit la méthode de simulation moléculaire employée, les deux approches utilisent les mêmes modèles et expressions pour le calcul de l'énergie du système. Ceux-ci sont détaillées dans la partie suivante.

5 Calculs d'énergie et potentiels d'interaction

Le calcul de l'énergie du système étudié est primordial dans toutes les méthodes de simulation moléculaire. Pour chaque type de molécule, un modèle doit être choisi, avec ses potentiels d'interaction qui définissent la manière dont l'énergie doit être calculée. Ce choix est réalisé en fonction des propriétés souhaitées, de la précision voulue et des moyens de calculs employés.

5.1 Modèles et potentiels d'interaction

Une molécule peut être modélisée d'une infinité de manières différentes. La façon la plus commune est de définir un centre de force pour chaque atome qui la compose. La majorité des modèles atomistiques utilisent cette description "All Atoms" (AA). On peut citer les exemples d'OPLS [56, 57], AMBER [58] ou COMPASS [59] qui sont des modèles généralistes, avec lesquels on peut modéliser un grand nombre de molécules différentes.

Cependant, le nombre de centres de force a un impact significatif sur le temps de calcul d'une simulation. C'est en partie pourquoi d'autres modèles ont été créés, nommés "United Atoms" (UA). Comme le montre la figure 2.6, ils modélisent un

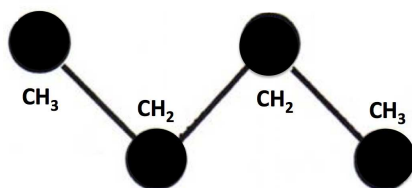


Figure 2.6 – Emplacement des centres de force sur une molécule d’alcane selon un modèle UA.

ou plusieurs atomes de la molécule par un unique centre de force. Le plus souvent, ce sont les atomes d’hydrogène qui sont associés à l’atome principal du groupement pour ne former qu’un unique centre de force à l’emplacement de ce dernier. Le modèle TraPPE [60] fait partie de ces modèles.

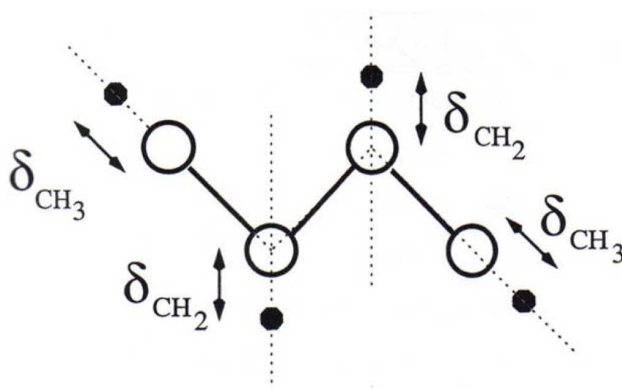


Figure 2.7 – Emplacement des centres de force sur une molécule d’alcane selon un modèle AUA.

Des variantes des modèles (UA) sont les modèles "Anisotropic United Atoms", dits (AUA). Le principe est le même que pour les modèles (UA), sauf que le centre de force unifié n’est plus situé sur l’atome principal du groupement, mais à une courte distance δ de celui-ci et en direction des atomes d’hydrogène regroupés [61, 62]. Des modèles (AUA) ont été spécialement optimisés pour reproduire des équilibres liquide / vapeur d’alcane linéaires [63], branchés [40], cycliques [64], aromatiques [65–67], des oléfines [68], ou d’autres familles (alcools, esters, éthers, cétones, aldéhydes, amines,...).

Certains modèles font l’inverse des modèles (UA), et utilisent plus de centres de force que d’atomes dans la molécule. Les cas les plus fréquents sont ceux des molécules

2.5 Calculs d'énergie et potentiels d'interaction

contenant des hétéroatomes comme l'eau, les gaz acides CO₂ et H₂S, le diazote,.... Une charge ponctuelle est le plus souvent ajoutée aux centres de force placés sur les atomes. L'ajout de cette dernière améliore les capacités de ces modèles à reproduire certaines grandeurs expérimentales, au détriment des temps de calcul.

Quel que soit le modèle choisi pour décrire les molécules du système simulé, l'énergie totale de celui-ci est calculée comme la somme de trois contributions : l'énergie intramoléculaire U_{INTRA} , qui somme les énergies d'interaction entre les centres de force d'une même molécule, l'énergie intermoléculaire U_{INTER} qui somme à l'inverse les énergies d'interaction entre des molécules différentes, et l'énergie de correction à longues distances U_{LRC} :

$$U = U_{INTRA} + U_{INTER} + U_{LRC} \quad (2.28)$$

5.2 Energie intermoléculaire

L'énergie intermoléculaire totale est la somme des énergies d'interaction entre tous les centres de force du système qui n'appartiennent pas à la même molécule. Si on néglige tout effet de polarisation, et en se limitant à des interactions à deux corps, ces énergies d'interaction sont de deux types : l'énergie électrostatique et celle de dispersion-répulsion :

$$U_{INTER} = \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \sum_{a=1}^{N_i} \sum_{b=1}^{N_j} [U_{LJ}(r_{iajb}) + U_{ELEC}(r_{iajb})] \quad (2.29)$$

avec N le nombre de molécules total du système, N_i le nombre de centres de force de la molécule i , $U_{LJ}(r_{iajb})$ l'énergie de dispersion-répulsion, $U_{ELEC}(r_{iajb})$ l'énergie électrostatique et r_{iajb} la distance entre le centre de force a de la molécule i et le centre de force b de la molécule j .

Les interactions de dispersion-répulsion sont habituellement calculées grâce au potentiel de Lennard-Jones [60, 69–78] :

$$U_{LJ}(r_{iajb}) = 4\epsilon_{ab} \left[\left(\frac{\sigma_{ab}}{r_{iajb}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ab}}{r_{iajb}} \right)^6 \right] \quad (2.30)$$

où r_{iajb} est la distance entre les centres de force a et b respectivement des molécules

i et j , et ϵ_{ab} et σ_{ab} sont des paramètres d'interaction (puits de potentiel et diamètre) entre les centres de force a et b . Le plus souvent, les potentiels d'interaction définissent uniquement des paramètres ϵ et σ pour chaque type de centre de force. Il faut alors utiliser des règles de combinaison (ou de mélange) pour déduire les termes dits "croisés". Les règles de Lorentz et Berthelot font partie des règles les plus utilisées pour cela :

$$\epsilon_{ab} = (\epsilon_{aa}\epsilon_{bb})^{1/2} \text{ (règle géométrique)} \quad (2.31)$$

$$\sigma_{ab} = \frac{1}{2}(\sigma_{aa} + \sigma_{bb}) \text{ (règle arithmétique)} \quad (2.32)$$

Les interactions électrostatiques pourraient être calculées grâce à la loi de Coulomb :

$$U_{ELEC}(r_{iajb}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_{ia}q_{jb}}{r_{iajb}} \quad (2.33)$$

où ϵ_0 est la permittivité du vide, et q_{ia} la charge électrostatique du centre de force a de la molécule i . Cependant, l'utilisation d'un rayon de coupure (concept expliqué dans la partie 5.4 de ce chapitre) fait qu'une part importante de l'énergie électrostatique serait tronquée si nous utilisions cette expression. En effet, la dépendance en $1/r$ de cette énergie fait qu'elle décroît lentement avec la distance. Afin de calculer plus efficacement l'énergie électrostatique, il est donc nécessaire de la faire grâce à la sommation d'Ewald. Cette technique est expliquée dans la partie 5.5.2 de ce chapitre, traitant du calcul des corrections énergétiques aux longues distances.

5.3 Energie intramoléculaire

L'énergie intramoléculaire totale d'un système est la somme des énergies intramoléculaires de toutes les molécules contenues dans celui-ci :

$$U_{INTRA} = \sum_{i=1}^N U_{INTRA,i} \quad (2.34)$$

L'énergie intramoléculaire d'une molécule i est la somme de plusieurs termes :

$$U_{INTRA,i} = \sum U_{LIAISON} + \sum U_{ANGLE} + \sum U_{TORSION} + \sum U_{NON-LIEE} \quad (2.35)$$

où $U_{LIAISON}$ est l'énergie de liaison entre deux atomes consécutifs de la molécule i , U_{ANGLE} l'énergie de pliage entre trois atomes consécutifs, $U_{TORSION}$ l'énergie

2.5 Calculs d'énergie et potentiels d'interaction

de torsion du dièdre formé par quatre atomes consécutifs, et $U_{NON-LIEE}$ l'énergie d'interaction dite "non-liée" pour les atomes séparés de plus de trois liaisons. Pour chacun d'entre eux, il existe plusieurs types de potentiel.

L'énergie de liaison est le plus souvent calculée grâce à un potentiel de liaison harmonique (figure 2.8) :

$$U_{LIAISON}/k = \frac{1}{2}k_{LIAISON}(r - r_0)^2 \quad (2.36)$$

où $k_{LIAISON}$ est une constante de raideur de l'oscillateur, r la distance entre deux atomes de la molécule, et r_0 la distance d'équilibre.

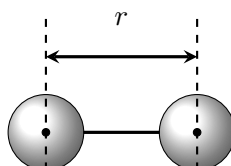


Figure 2.8 – *Potentiel de liaison harmonique.*

L'énergie de pliage est très souvent calculée avec un potentiel harmonique en cosinus (figure 2.9) :

$$U_{ANGLE}/k = \frac{1}{2}k_{ANGLE}(\cos \theta - \cos \theta_0)^2 \quad (2.37)$$

où k_{ANGLE} est une constante de raideur de l'oscillateur d'angle, θ l'angle formé par les trois atomes de la molécule, et θ_0 l'angle d'équilibre.

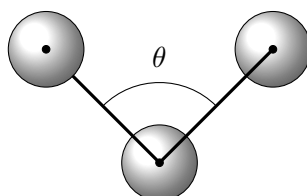


Figure 2.9 – *Potentiel de pliage.*

L'énergie de torsion peut par exemple être calculée par le potentiel de Ryckaert-Bellemans (figure 2.10) :

$$U_{tors}/k = \sum_{i=0}^8 a_i (\cos \phi)^i \quad (2.38)$$

où les a_i sont des constantes, et ϕ l'angle dièdre $+180^\circ$.

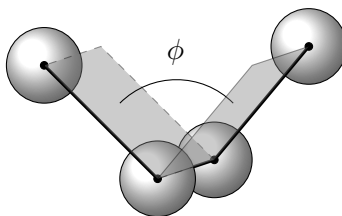


Figure 2.10 – *Potentiel de dièdre.*

L'énergie concernant les atomes dits "non-liés" intervient lorsque deux atomes sont distants de 4 liaisons ou plus. À ces distances, on peut considérer que les centres de force interagissent comme s'ils n'appartenaient pas à la même molécule. Cela implique de calculer une énergie d'interaction électrostatique et de dispersion-répulsion entre ces centres :

$$U_{NON-LIEE} = U_{ELEC} + U_{LJ} \quad (2.39)$$

5.4 Rayon de coupure

En simulation moléculaire, l'utilisation des conditions aux limites périodiques oblige à tronquer le calcul de l'énergie. En effet, si l'énergie était calculée normalement pour des distances allant au-delà d'une demi-longueur de boîte de simulation, une particule pourrait interagir avec une image d'elle-même située dans une des répliques de la boîte de simulation. Ainsi, on limite le calcul des interactions intermoléculaires à des particules éloignées au maximum d'une distance nommée rayon de coupure et notée r_c . Ainsi, une partie de l'énergie du système simulé est tronquée. Cette partie tronquée n'est qu'une faible partie de l'énergie totale puisque les interactions intermoléculaires diminuent souvent très fortement quand la distance entre les particules augmente. L'avantage de cette troncature est qu'elle évite des calculs d'énergies très faibles qui n'interviennent que très peu dans la valeur de l'énergie totale. Pour considérer l'erreur que l'on fait en tronquant le potentiel au rayon de coupure, on rajoute au potentiel tronqué une contribution à longues distances, notée U_{LRC} .

5.5 Energies de correction à longues distances

5.5.1 Dispersion-répulsion

L'énergie de correction à longues distances peut dans le cas des systèmes homogènes être calculée avec l'équation suivante [79–84] :

$$U_{LRC} = \frac{8\pi}{3} \rho \sum_{a=1}^{N_i} \sum_{b=1}^{N_j} \epsilon_{ab} \sigma_{ab}^3 \left[\frac{1}{3} \left(\frac{\sigma_{ab}}{r_c} \right)^9 - \left(\frac{\sigma_{ab}}{r_c} \right)^3 \right] \quad (2.40)$$

où ρ est la masse volumique moyenne du système.

Cependant, cette équation n'est valable que si la masse volumique du système est homogène dans la boîte de simulation. Lorsque le système est hétérogène, l'énergie de correction est plus complexe à calculer. Elle fait alors intervenir des masses volumiques locales dépendant de la coordonnée selon l'axe hétérogène de la boîte de simulation, ici l'axe z . Ainsi, il faut "diviser" la boîte de simulation en tranches et calculer les quantités $\rho(z_k)$ qui sont les masses volumiques pour chaque tranche k située à la coordonnée z_k . L'énergie de correction est alors la somme de deux termes :

$$U_{LRC} = \sum_{i=1}^{N_z} u_{lrc}(z_k) = \sum_{i=1}^{N_z} \left(u_{lrc}^{(1)}(z_k) + u_{lrc}^{(2)}(z_k) \right) \quad (2.41)$$

avec

$$u_{lrc}^{(1)}(z_k) = \frac{8\pi}{3} \rho(z_k)^2 V_S \sum_{a=1}^{N_i} \sum_{b=1}^{N_j} \epsilon_{ab} \left[\frac{1}{3} \left(\frac{\sigma_{ab}^{12}}{r_c^9} \right) - \left(\frac{\sigma_{ab}^6}{r_c^3} \right) \right] \quad (2.42)$$

et

$$u_{lrc}^{(2)}(z_k) = \pi \rho(z_k) V_S \int_{r_c}^{\infty} dr \int_{-r}^r d\Delta z \sum_{i=1}^{N_S} [\rho(z_{k+i}) - \rho(z_{k+i-1})] r U_{LJ,m}(r) \quad (2.43)$$

avec V_S le volume de chaque tranche k , Δz la différence $z - z_k$, N_S le nombre de tranches dans la boîte de simulation, r_c le rayon de coupure, et $U_{LJ,m}(r)$ défini par :

$$U_{LJ,m}(r) = \sum_a^{N_i} \sum_b^{N_j} 4\epsilon_{ab} \left[\left(\frac{\sigma_{ab}}{r_{ab}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ab}}{r_{ab}} \right)^6 \right] \quad (2.44)$$

La seconde partie de la correction, $u_{lrc}^{(2)}$, ne représente qu'une correction mineure comme cela a été démontré dans les travaux de Guo [82] ou Goujon [85].

5.5.2 Electrostatique

La partie électrostatique de l'énergie intermoléculaire ne converge pas vers 0 rapidement avec la distance r_{iajb} lorsqu'elle est calculée avec la loi de Coulomb. Ainsi, la part tronquée par un rayon de coupure est bien trop importante. C'est pourquoi la méthode de sommation d'Ewald est employée [86, 87]. Elle décompose le calcul total de l'énergie électrostatique en trois groupes de termes. Le premier est traité dans l'espace direct, le second l'est dans l'espace réciproque grâce à une série de Fourier, alors que le troisième est une correction pour retrancher l'énergie calculée en trop entre les atomes liés (termes self) :

$$\begin{aligned}
 U_{ELEC} = & \frac{1}{2\epsilon_0 V} \sum_{h \neq 0} Q(h) S(\mathbf{h}) S(-\mathbf{h}) \\
 & + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_i \sum_a \sum_{j \neq i} q_{ia} \sum_b q_{jb} \text{erfc}(\alpha r_{iajb}) / r_{iajb} \\
 & - \frac{\alpha}{4\pi^{3/2}\epsilon_0} \sum_i \sum_a q_{ia}^2 \\
 & - \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_i \sum_a \sum_{b \neq a} \frac{q_{ia} q_{ib}}{r_{iaib}} \text{erf}(\alpha r_{iajb}) \\
 & + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_i \sum_a \sum_{\substack{b \text{ lié à } a \\ b > a}} \frac{q_{ia} q_{ib}}{r_{iaib}}
 \end{aligned} \tag{2.45}$$

avec erf la fonction erreur et erfc la fonction erreur complémentaire. Les fonctions $S(\mathbf{h})$ et $Q(h)$ sont définies comme ceci :

$$S(\mathbf{h}) = \sum_i \sum_a q_{ia} \exp(i\mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_{ia}) \tag{2.46}$$

$$Q(h) = \frac{1}{h^2} \exp\left(-\frac{h^2}{4\alpha^2}\right) \tag{2.47}$$

avec \mathbf{h} le vecteur dans l'espace réciproque, tel que $\mathbf{h} = 2\pi(l/L_x \mathbf{u}, m/L_y \mathbf{v}, n/L_z \mathbf{w})$ où \mathbf{u} , \mathbf{v} et \mathbf{w} prennent les valeurs 0, ± 1 , ± 2 , ... Le facteur de convergence α est égal à $\frac{2\pi}{L_x}$ où L_x est la plus petite longueur de boîte.

6 Programmes utilisés et moyens de calcul déployés

Le programme utilisé pour réaliser les simulations de type Monte Carlo est le programme Gibbs. Ce programme a été réalisé à l'initiative du Laboratoire de Chimie Physique (LCP) d'Orsay et de IFPEN, et a été modifié à travers différentes collaborations (ICCF, UBP) afin de permettre le calcul de la tension interfaciale. Il s'agit d'un programme sous licence qui permet de réaliser de nombreux types de simulation de type Monte Carlo : des simulations en présence de phases solides, dans l'ensemble de Gibbs, ... Il s'agit d'un code parallélisé qui utilise la parallélisation OpenMP pour le calcul de l'énergie. La mise à niveau du code est réalisée par J.-M. Teuler au LCP à l'Université d'Orsay.

Les simulations de dynamique moléculaire réalisées au cours de ces travaux de thèse sont effectuées avec le programme DL_POLY issu d'une collaboration entre le CCP5 et l'ARCG à l'Université de Daresbury (Angleterre). Ce programme a été modifié pour prendre en charge l'ensemble statistique NP_zAT. Il est programmé pour gérer les entités polarisables core-shell qui sont utilisées dans ces travaux. Il s'agit d'un code parallélisé en MPI, et libre d'utilisation pour le domaine académique.

Les calculs de profils de pression ou de tension interfaciale sont calculés à partir des configurations sauvées au cours de la phase d'acquisition des simulations. Cette étape est nommée post-traitement. Le programme utilisé pour cela est le code Gibbs, qui contient une partie spécifique de traitement des systèmes à interface explicite comme ceux étudiés lors de cette thèse. Initialement, cette partie de programme n'était pas parallélisée, ce qui imposait de post-traiter configuration par configuration et sur un seul noeud de calcul l'ensemble des configurations sauvées. Avec la version 9.3 de Gibbs, la partie post-traitement hétérogène a été parallélisée.

Afin d'améliorer la parallélisation du post-traitement de Gibbs, un programme a été développé au cours de cette thèse afin de diviser l'ensemble de configurations sauvées en un certain nombre de blocs. Cette astuce permet de traiter chaque bloc séparément par un noeud de calcul. Il devient alors possible de post-traiter une simulation avec plusieurs centaines de processeurs, avec un coefficient de parallélisation égal à 100 % puisque les processeurs ne communiquent jamais entre eux. Un script

Chapitre 2. Simulation moléculaire

spécifique vient alors récupérer les résultats de chaque bloc pour regrouper les résultats et effectuer les moyennes nécessaires. Cette approche a été énormément utilisée à partir de l'étude des saumures, puisque sans cette approche, le post-traitement d'une simulation prendrait plusieurs mois.

La prise en compte des configurations issues de la dynamique moléculaire par la partie post-traitement hétérogène du code Gibbs a aussi nécessité le développement de programmes spécifiques. Ces derniers permettent de passer des configurations de dynamique moléculaire en configurations de type Monte Carlo lisibles par le code Gibbs et inversement.

Les ressources de calculs utilisées pour cette thèse ont considérablement évolué au cours de celle-ci. Les premières simulations ont été réalisées sur des machines dédiées au calcul intensif situées à Clermont-Ferrand et équipées de processeurs contenant huit coeurs de calcul et datant de 2008-2010. Les ressources disponibles à Clermont-Ferrand pour la simulation a alors évolué au fil des mois, permettant par la suite de lancer des calculs sur plusieurs machines 12 coeurs.

Les ressources disponibles depuis les locaux IFPEN étaient initialement constituées de noeuds de calculs plus lents que ceux disponibles en 2011 à Clermont-Ferrand. L'arrivée en 2012 du nouveau supercalculateur ENER-110 à Solaize a changé les choses. Les noeuds de calculs étaient alors bien plus nombreux, et aussi plus rapides que la génération précédente. Les calculs ont donc pu être lancés sur des machines de 16 coeurs de calcul très rapides.

L'évolution des moyens de calcul utilisés fait qu'il serait inadapté de donner les temps de calculs effectués sur chacun des systèmes simulés. En effet, chaque étude a été effectuée sur des machines différentes, et avec des versions de programmes différentes. C'est pourquoi ces temps de simulation ne figurent pas dans les prochains chapitres de ce manuscrit. Cependant, dans le tableau 2.1 figurent des estimations approximatives des temps de calcul pour la simulation et le post-traitement des configurations que nécessiteraient les différentes simulations si elles étaient réalisées avec les moyens de calcul actuels (ENER-110).

2.6 Programmes utilisés et moyens de calcul déployés

Système	Simulation		Post-traitement (découpage par blocs)	
	1 coeur	16 coeurs	1 coeur	512 coeurs
Corps purs (MC)	1-2 mois	3 jours	1 mois	1-2 heures
Binaires (MC)	6 mois	2 semaines	2 mois	3-4 heures
Ternaires (MC)	1 an	1 mois	2 mois	3-4 heures
Ternaires (MD)	4 mois	1 semaines	2 mois	3-4 heures
Saumures (MD / 1*)	4 mois	1 semaines	2 mois	3-4 heures
Saumures (MD / 2*)	8 mois	2 semaines	3 mois	4-5 heures
Liquide / liquide (MD / pol)	6 mois	2 semaines	6 mois	9 heures

Tableau 2.1 – Estimation des temps de calcul que nécessiteraient les simulations effectuées dans ce manuscrit avec les moyens de calcul actuels : ENER-110 et en considérant 50000 configurations sauvées. 1* Avec des potentiels non-polarisables 2* Avec des potentiels polarisables.

Pour effectuer ces travaux de thèse, il a fallu cumuler 330 ans de calcul en équivalent sur 1 noeud de calcul, soit 2880000 heures au total.

Chapitre 3

Calcul de tensions interfaciales par simulation moléculaire

Ce chapitre dresse un état de l'art du calcul de la tension interfaciale par simulation moléculaire. Pour cela, une première partie présente les méthodes de calculs de la tension interfaciale, ainsi que les expressions employées pour la prise en compte des corrections à longues distances sur la tension interfaciale. Ensuite, un récapitulatif traite de quelques unes des questions méthodologiques qui ont été posées depuis le début de ce type de calcul. En particulier, la dépendance des valeurs de tension interfaciale aux différents paramètres de simulations est discutée. Après cela, une dernière partie traite de l'intérêt scientifique porté sur la problématique du calcul de tension interfaciale par simulation moléculaire, depuis les premières simulations jusqu'aux études publiées récemment.

1 Méthodes de calcul de la tension interfaciale

1.1 La méthode de Kirkwood-Buff, KB (1949) et les corrections apportées de Blokhuis (1995)

Les premiers auteurs à avoir proposé une méthode pour le calcul de la tension interfaciale sont Kirkwood et Buff en 1949 [88]. Ils ont proposé pour cela l'expression ci-dessous :

$$\gamma_{KB} = \frac{1}{2} \langle P_N - P_T \rangle L_z \quad (3.1)$$

avec P_N et P_T les composantes normale et tangentielle de la pression au sein de la boîte de simulation, et L_z la dimension du système selon l'axe z normal aux surfaces.

Chapitre 3. Calcul de tensions interfaciales par simulation moléculaire

Le facteur $1/2$, qu'on retrouvera dans toutes les méthodes de calcul de la tension interfaciale, est du à la présence de deux interfaces dans le système.

Pour appliquer cette expression à des configurations moléculaires, il faut donc pouvoir calculer les pressions normale et tangentielle. Pour cela, les éléments du tenseur de pression global du système sont calculés. La pression normale est notée p_{zz} et la pression tangentielle est donnée par $\frac{1}{2}(p_{xx} + p_{yy})$. Les éléments du tenseur de pression sont calculés de la manière suivante :

$$p_{\alpha\beta} = \rho k_B T \mathbf{I} + \frac{1}{V} \left\langle \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N (\mathbf{r}_{ij})_{\alpha} (\mathbf{F}_{ij})_{\beta} \right\rangle \quad (3.2)$$

où α et β sont des directions x, y ou z, \mathbf{I} le tenseur unité, ρ la densité numérique moyenne du système (N/V), T la température souhaitée, \mathbf{r}_{ij} le vecteur reliant les centres de masse des molécules i et j , et \mathbf{F}_{ij} la force intermoléculaire entre les molécules i et j . Ce dernier terme est en fait la somme des forces d'interaction entre les centres de force de chaque molécule :

$$\mathbf{F}_{ij} = \sum_{a=1}^{N_i} \sum_{b=1}^{N_j} (\mathbf{f}_{iajb}) = - \sum_{a=1}^{n_i} \sum_{b=1}^{n_j} \frac{\mathbf{r}_{iajb}}{r_{iajb}} \frac{dU_{iajb}(r_{iajb})}{dr_{iajb}} \quad (3.3)$$

où \mathbf{f}_{iajb} est la force d'interaction entre le centre de force a de la molécule i et le centre de force b de la molécule j , N_i et N_j les nombres de centres de force des molécules i et j , et $U_{iajb}(r_{iajb})$ l'énergie d'interaction entre le centre de force a de la molécule i et le centre de force b de la molécule j .

Cependant, cette expression n'est valable que pour des potentiels additifs. Or, il faut se souvenir que les interactions de type électrostatique tronquées par l'utilisation du rayon de coupure obligent souvent à utiliser la technique de sommation d'Ewald pour calculer l'énergie électrostatique totale du système. Le terme calculé dans l'espace réciproque de cette sommation n'est pas additif. Il est donc incompatible avec l'utilisation de cette expression. C'est pourquoi le calcul du tenseur de pression est décomposé de la manière suivante :

$$p_{\alpha\beta} = \rho k_B T \mathbf{I} + p_{\alpha\beta}^{LJ} + p_{\alpha\beta}^{Elec,R\acute{e}el} + p_{\alpha\beta}^{Elec,Reci.} \quad (3.4)$$

avec $p_{\alpha\beta}^{LJ}$ la contribution de dispersion-répulsion de la composante $\alpha\beta$ du tenseur de pression, $p_{\alpha\beta}^{Elec,R\acute{e}el}$ sa composante électrostatique calculée dans l'espace réel et

3.1 Méthodes de calcul de la tension interfaciale

$p_{\alpha\beta}^{Elec,Reci.}$ sa composante électrostatique calculée dans l'espace réciproque.

On calcule le terme de dispersion-répulsion de manière simple :

$$p_{\alpha\beta}^{LJ} = -\frac{1}{V} \left\langle \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \sum_{a=1}^{n_i} \sum_{b=1}^{n_j} \frac{(\mathbf{r}_{ij})_{\alpha} \cdot (\mathbf{r}_{iab})_{\beta}}{r_{iab}} \frac{dU_{LJ}(r_{iab})}{dr_{iab}} \right\rangle \quad (3.5)$$

Le terme dans l'espace réel est calculé de la manière suivante :

$$p_{\alpha\beta}^{Elec,Réel} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0 V} \left\langle \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \sum_{a=1}^{N_i} \sum_{b=1}^{N_j} q_{ia} q_{jb} \left(\frac{2}{\sqrt{\pi}} \alpha r_{ijab} \exp(-\alpha^2 r_{ijab}^2) + \text{erfc}(\alpha r_{ijab}) \right) \frac{(\mathbf{r}_{ij})_{\alpha} \cdot (\mathbf{r}_{iab})_{\beta}}{r_{iab}} \right\rangle \quad (3.6)$$

Enfin, le terme dans l'espace réciproque est calculé comme ceci :

$$\begin{aligned} p_{\alpha\beta}^{Elec,Reci.} = & + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left\langle \frac{2\pi}{V^2} \sum_{\mathbf{h} \neq 0} Q(h) S(\mathbf{h}) S(-\mathbf{h}) \left(\delta_{\alpha\beta} - \frac{2\mathbf{h}_{\alpha}\mathbf{h}_{\beta}}{h^2} - \frac{\mathbf{h}_{\alpha}\mathbf{h}_{\beta}}{2\alpha^2} \right) \right\rangle \\ & - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left\langle \frac{2\pi}{V^2} \sum_{i=1}^N \sum_{a=1}^{N_a} (\mathbf{r}_{i\alpha} - \mathbf{r}_i)_{\beta} q_{ia} \right. \\ & \left. \sum_{\mathbf{h} \neq 0} H_k(z_i) Q(h) i\mathbf{h}_{\alpha} [S(\mathbf{h}) \exp(-i\mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_{ia}) - S(-\mathbf{h}) \exp(-i\mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_{ia})] \right\rangle \end{aligned} \quad (3.7)$$

avec $H_k(z_i)$ la fonction créneau :

$$\begin{cases} H_k(z_i) = 1 & \text{pour } z_k - \frac{\delta z}{2} < z_i < z_k + \frac{\delta z}{2} \\ H_k(z_i) = 0 & \text{autrement} \end{cases} \quad (3.8)$$

Calculée de cette manière, la méthode de Kirkwood-Buff prend en compte l'intégralité des interactions électrostatiques, mais ne prend en compte que la partie non-tronquée des interactions de dispersion-répulsion. Il a fallu attendre 1995 pour que Blokhuis [89] développe un terme capable d'estimer la part de tension interfaciale tronquée par la méthode. Cette estimation, développée pour les équilibres de corps purs (un seul type de molécule dans le système), est basée sur l'approximation que la fonction de distribution radiale est égale à 1 au delà du rayon de coupure

(phase homogène), et que les profils de masses volumiques peuvent être ajustés par des fonctions hyperboliques. L'expression utilisée est disponible ci-dessous :

$$\gamma_{KB,LRC} = \frac{\pi}{2} (\rho_l - \rho_v)^2 \int_0^1 ds \int_{r_c}^{+\infty} dr \coth\left(\frac{2rs}{d}\right) \frac{dU_{LJ,m}}{dr} r^4 (3s^3 - s) \quad (3.9)$$

où ρ_l et ρ_v sont les masses volumiques moyennes des phases liquide et vapeur, d la largeur de l'interface et s un paramètre défini tel que $s = (z_i - z_j)/r_{ij}$.

Dans le cas de mélanges à deux constituants, l'expression de Blokhuis n'est plus adaptée. Il faut alors utiliser l'expression de Mecke et Winkelmann [90]. Pour des systèmes à plus de deux constituants, ce sera l'expression de correction de la méthode KBZ qui sera employée (voir équation 3.28).

1.2 La méthode de Irving-Kirkwood, IK (1950) et les corrections de Guo et Lu (1997)

La méthode IK pour le calcul de la tension interfaciale a été développée en 1950 par J.G. Kirkwood et J.H. Irving. Il s'agit d'une approche locale utilisant le calcul du tenseur de pression dans les systèmes simulés. La valeur de tension interfaciale est avec cette méthode égale à l'intégration de la différence entre les composantes normales et tangentielles locales de la pression :

$$\gamma_{IK} = \frac{1}{2} \int_{-L_z/2}^{L_z/2} (p_N(z_k) - p_T(z_k)) dz_k \quad (3.10)$$

où $p_N(z_k)$ et $p_T(z_k)$ sont les composantes normales et tangentielles du tenseur local de pression. Avec cette approche, la boîte de simulation est divisée selon la longueur L_Z en tranches de largeur δz . z_k est alors la position moyenne de chaque tranche de boîte selon l'axe z .

Les composantes locales du tenseur de pression sont calculées de manière similaire à celle employée pour le calcul du tenseur global de la méthode KB. Il s'agit de la somme d'un terme cinétique dépendant de la densité numérique locale, et d'un terme d'interaction. Cependant, alors que le premier terme est simple à calculer, le second est sujet à interprétation. Il n'y a pas de moyen unique de choisir quelles sont

3.1 Méthodes de calcul de la tension interfaciale

les forces intermoléculaires qui agissent localement sur la pression.

Selon la méthode choisie par Irving et Kirkwood, une interaction entre deux particules agit sur la pression locale de la tranche k si la ligne reliant les deux particules traverse la tranche en question. Cependant, étant donné qu'une ligne entre deux particules peut traverser plusieurs tranches de boîte, la contribution à la pression de chaque tranche sera proportionnelle à l'inverse du nombre de tranches traversées par la droite.

L'expression du tenseur de pression devient alors :

$$p_{\alpha\beta}(z_k) = \langle \rho(z_k) \rangle k_B T \mathbf{I} + \frac{1}{A} \left\langle \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N (\mathbf{r}_{ij})_{\alpha} (\mathbf{F}_{ij})_{\beta} \frac{1}{|z_{ij}|} \theta\left(\frac{z_k - z_i}{z_{ij}}\right) \theta\left(\frac{z_j - z_k}{z_{ij}}\right) \right\rangle \quad (3.11)$$

avec $\rho(z_k)$ la densité numérique locale de la tranche située en $z = z_k$, et θ la fonction échelon qui pour une valeur négative renvoie 0 et 1 pour une valeur positive, et A la surface de l'interface, égale à $L_x L_y$. Les expressions des composantes du tenseur de pression vues pour la méthode KB peuvent être remplacées par des expressions locales :

$$p_{\alpha\beta}(z_k) = \langle \rho(z_k) \rangle k_B T \mathbf{I} + p_{\alpha\beta}^{LJ}(z_k) + p_{\alpha\beta}^{ELEC, Réel}(z_k) + p_{\alpha\beta}^{ELEC, Rec.}(z_k) \quad (3.12)$$

$$p_{\alpha\beta}^{LJ}(z_k) = -\frac{1}{A} < \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \sum_{a=1}^{N_i} \sum_{b=1}^{N_j} \frac{(\mathbf{r}_{ij})_{\alpha} \cdot (\mathbf{r}_{iajb})_{\beta}}{r_{iajb}} \frac{dU_{LJ}(r_{iajb})}{dr_{iajb}} \frac{1}{|z_{ij}|} \theta\left(\frac{z_k - z_i}{z_{ij}}\right) \theta\left(\frac{z_j - z_k}{z_{ij}}\right) > \quad (3.13)$$

$$p_{\alpha\beta}^{ELEC, Réel}(z_k) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0 A} < \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \sum_{a=1}^{N_i} \sum_{b=1}^{N_j} q_{ia} q_{jb} \left(\frac{2}{sqrtpi} \alpha r_{ijab} \exp(-\alpha^2 r_{ijab}^2) + \text{erfc}(\alpha r_{ijab}) \right) \frac{(\mathbf{r}_{ij})_{\alpha} \cdot (\mathbf{r}_{iajb})_{\beta}}{r_{iajb}} \frac{1}{|z_{ij}|} \theta\left(\frac{z_k - z_i}{z_{ij}}\right) \theta\left(\frac{z_j - z_k}{z_{ij}}\right) > \quad (3.14)$$

$$\begin{aligned}
 p_{\alpha\beta}^{ELEC,Reci.}(z_k) = & \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left\langle \frac{2\pi}{V^2} \sum_{\mathbf{h} \neq 0} H_k(z_i) Q(h) S(\mathbf{h}) S(-\mathbf{h}) \left(\delta_{\alpha\beta} - \frac{2\mathbf{h}_\alpha \mathbf{h}_\beta}{h^2} - \frac{\mathbf{h}_\alpha \mathbf{h}_\beta}{2\alpha^2} \right) \right\rangle \\
 & - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left\langle \frac{2\pi}{V^2} \sum_{i=1}^N \sum_{a=1}^{N_a} (\mathbf{r}_{i\alpha} - \mathbf{r}_i)_\beta q_{ia} \right. \\
 & \left. \sum_{\mathbf{h} \neq 0} H_k(z_i) Q(h) i\mathbf{h}_\alpha [S(\mathbf{h}) \exp(-i\mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_{ia}) - S(-\mathbf{h}) \exp(-i\mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_{ia})] \right\rangle
 \end{aligned} \tag{3.15}$$

Guo et Lu [91] ont développé en 1997 l'expression des corrections à longues distances adaptées au calcul des tenseurs de pression. L'expression des corrections à longues distances de la pression normale est composée de deux termes :

$$\begin{aligned}
 p_{N,LRC}(z_k) = & p_{N,LRC}^{(1)}(z_k) + p_{N,LRC}^{(2)}(z_k) \\
 = & -\frac{2\pi}{3} \rho(z_k)^2 \int_{r_c}^{\infty} dr r^3 \frac{dU_{LJ,m}(r)}{dr} \\
 & - \pi \rho(z_k) \int_{r_c}^{\infty} dr \int_{-r}^r d\Delta z [\rho(z) - \rho(z_k)] \frac{dU_{LJ,m}(r)}{dr} (\Delta z)^2
 \end{aligned} \tag{3.16}$$

Concernant la pression tangentielle, l'expression des corrections à longues distance est aussi composée de deux termes. Le premier est identique à celui de la pression normale si ce n'est qu'il utilise la densité numérique locale au lieu de globale :

$$\begin{aligned}
 p_{T,LRC}(z_k) = & p_{T,LRC}^{(1)}(z_k) + p_{T,LRC}^{(2)}(z_k) \\
 = & -\frac{2\pi}{3} \rho^2(z_k) \int_{r_c}^{\infty} dr r^3 \frac{dU_{LJ,m}(r)}{dr} \\
 & - \frac{\pi}{2} \rho(z_k) \int_{r_c}^{\infty} dr \int_{-r}^r d\Delta z [\rho(z) - \rho(z_k)] \frac{dU_{LJ,m}(r)}{dr} [r^2 - (\Delta z)^2]
 \end{aligned} \tag{3.17}$$

A partir des expressions des corrections à longues distances des tenseurs de pression, l'expression à longues distances de la correction de la tension interfaciale est

3.1 Méthodes de calcul de la tension interfaciale

obtenue de la manière suivante :

$$\gamma_{IK,LRC}(z_k) = \frac{\pi}{2} \rho(z_k) \frac{V_S}{A} \int_{r_c}^{\infty} dr \int_{-r}^r d\Delta z \sum_{i=1}^{N_S} \left[\rho(z_{k+i}) - \rho(z_{k+i-1}) \right] \frac{dU_{LJ,m}(r)}{dr} \left[r^2 - 3(\Delta z)^2 \right] \quad (3.18)$$

avec V_S le volume d'une tranche de boîte. Cette expression peut s'appliquer également dans le cas des mélanges multi-constituants.

En définitive, il existait en 1950 deux méthodes pour obtenir les tensions interfaciales par simulation moléculaire : la méthode KB et la méthode IK. Ces deux méthodes utilisent une approche mécanique en utilisant le concept de tenseur de pression dans leur définition. La première d'entre elles, plus rapide à utiliser, ne permet pas d'avoir une vision locale des phénomènes interfaciaux.

1.3 La méthode Test-Area, TA (2005)

La méthode de calcul de la tension interfaciale Test-Area a été développée par Gloor et ses collaborateurs en 2005 [92]. L'approche proposée est différente des méthodes précédentes, puisque c'est une approche thermodynamique qui a été choisie. Comme dans la théorie du gradient, cette approche définit la tension interfaciale comme la variation d'énergie libre lors d'une variation infinitésimale de l'aire de l'interface.

Dans le cas des simulations moléculaires, la variation infinitésimale de l'interface est réalisée en perturbant l'aire de l'interface et en calculant la variation d'énergie libre avant et après perturbation. Les variables correspondant à l'état de référence

sont notées (0), et (1) pour l'état perturbé :

$$\begin{aligned}
 \gamma_{TA} &= \left(\frac{\partial F}{\partial A} \right)_{N,V,T} \\
 &= \lim_{\xi \rightarrow 0} \frac{F(N, V, T, (1)) - F(N, V, T, (0))}{\Delta A_\xi} \\
 &= \lim_{\xi \rightarrow 0} -\frac{k_B T}{\Delta A_\xi} \ln \frac{Q_{NVT}^{(1)}}{Q_{NVT}^{(0)}} \\
 &= \lim_{\xi \rightarrow 0} -\frac{k_B T}{\Delta A_\xi} \ln \frac{\int dr'^N \exp \left(-\frac{U^{(1)}(r'^N)}{k_B T} \right)}{\int dr^N \exp \left(-\frac{U^{(0)}(r^N)}{k_B T} \right)} \\
 &= \lim_{\xi \rightarrow 0} -\frac{k_B T}{\Delta A_\xi} \ln \left\langle \exp \left(-\frac{U^{(1)}(\mathbf{r}^N) - U^{(0)}(\mathbf{r}^N)}{k_B T} \right) \right\rangle_0 \\
 &= \sum_k^{N_S} \lim_{\xi \rightarrow 0} -\frac{k_B T}{\Delta A_\xi} \ln \left\langle \exp \left(-\frac{U^{(1)}(z_k, \mathbf{r}^N) - U^{(0)}(z_k, \mathbf{r}^N)}{k_B T} \right) \right\rangle_{k,A} \\
 &= \sum_k^{N_S} \lim_{\xi \rightarrow 0} -\frac{k_B T}{\Delta A_\xi} \ln \left\langle \exp \left(-\frac{\Delta U}{k_B T} \right) \right\rangle_{k,A}
 \end{aligned} \tag{3.19}$$

avec ΔA_ξ la variation infinitésimale de l'aire de l'interface et N_S le nombre de tranches de boîte. La symétrie des systèmes à deux interfaces étudiés oblige à diviser par deux l'expression :

$$\gamma_{TA} = \sum_k^{N_S} \lim_{\xi \rightarrow 0} -\frac{k_B T}{2\Delta A_\xi} \ln \left\langle \exp \left(-\frac{\Delta U}{k_B T} \right) \right\rangle_{k,A} \tag{3.20}$$

Pour pouvoir tracer des profils de tension interfaciale avec cette méthode, il suffit de calculer la différence d'énergie configurationnelle entre l'état de référence et l'état perturbé sur chaque tranche de boîte. La somme des tensions interfaciales de chacune donnera alors la tension interfaciale totale. Cependant, il faut encore définir comment calculer l'énergie configurationnelle qui est prise en compte pour chaque tranche de boîte. En effet, il faut que les énergies configurationnelles de chaque tranche de boîte soient décorélées. C'est pourquoi l'approche de Ladd et Woodcock a été choisie [93], en choisissant d'assigner à la tranche centrée en z_k les deux contributions suivantes : celle de toutes les énergies interactions entre deux molécules situées dans la tranche de boîte, et la moitié des énergies d'interaction entre une molécule située dans la

3.1 Méthodes de calcul de la tension interfaciale

tranche de boîte et une autre en dehors :

$$U(z_k) = \sum_{i=1}^N H_k(z_i) \left[\left(\frac{1}{2} \sum_{j \neq i}^N \sum_a^{N_i} \sum_b^{N_j} U_{\text{LJ}}(r_{iajb}) + U_{\text{ELEC,Réel}}(r_{iajb}) \right) + \left(\sum_a^{n_i} U_{\text{ELEC,Reci.}}(r_{ia}) \right) \right] \quad (3.21)$$

Les dimensions $(L_x^{(A+\Delta A_\xi)}, L_y^{(A+\Delta A_\xi)}, L_z^{(A+\Delta A_\xi)})$ du système perturbé sont calculées avec les transformation suivantes : $L_x^{(A+\Delta A_\xi)} = L_x^{(A)} \sqrt{1+\xi}$, $L_y^{(A+\Delta A_\xi)} = L_y^{(A)} \sqrt{1+\xi}$, $L_z^{(A+\Delta A_\xi)} = L_z^{(A)} / (1+\xi)$. L'aire de l'interface devient donc $(A + \Delta A_\xi)$ et est égale à $L_x^{(A)} L_y^{(A)} (1 + \xi)$ et ΔA_ξ est égal à $L_x^{(A)} L_y^{(A)} \xi$.

La méthode perturbative autorise des variations d'aire d'interface via une augmentation ou diminution de celle-ci. Afin de donner plus de précision aux valeurs de tension interfaciale obtenues, la variation sera effectuée dans les deux sens. Le sens direct est défini comme celui allant vers une augmentation de l'aire de l'interface, et indirect l'autre sens (figure 3.1). Les tensions interfaciales obtenues dans le sens indirect étant négatives, il faut pour obtenir la valeur de tension interfaciale moyenne, faire la moyenne des valeurs absolues des tensions interfaciales obtenues dans chaque sens.

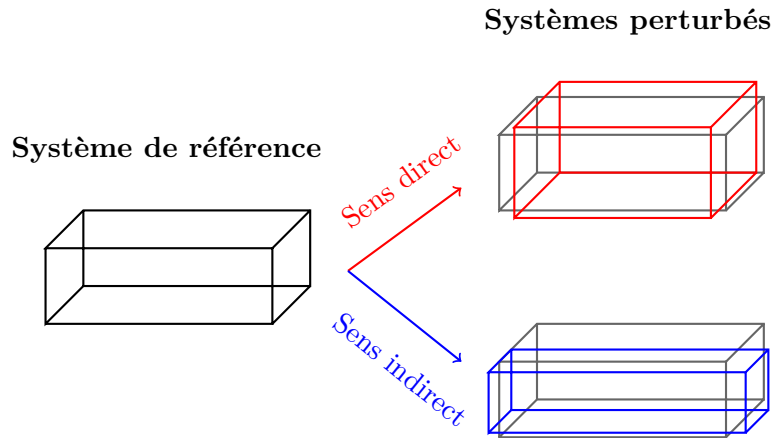


Figure 3.1 – Illustration de la méthode Test-Area.

La correction à longues distances correspondant à la méthode Test-Area consiste à calculer la tension interfaciale liée à la variation d'énergie à longues distances lors

des perturbations. Le calcul suivant est utilisé :

$$\gamma_{TA,LRC} = \sum_k^{N_S} \lim_{\xi \rightarrow 0} -\frac{k_B T}{2\Delta A_\xi} \ln \left\langle \exp \left(-\frac{(U_{LRC}^{(2),(A+\Delta A)}(z'_k)) - (U_{LRC}^{(2),(A)}(z_k))}{k_B T} \right) \right\rangle_{k,A} \quad (3.22)$$

Dans ce calcul, seule la seconde contribution de l'énergie de correction à longues distances des interactions de dispersion-répulsion est utilisée.

1.4 La méthode Kirkwood-Buff locale, KBZ (2008)

La méthode nommée dans ce manuscrit KBZ est une méthode qui vient palier au défaut principal de la méthode KB, c'est à dire l'aspect non-local de la tension interfaciale. Cette méthode a été développée par A. Ghoufi et ses collaborateurs en 2008 [94]. La relation proposée par ces auteurs a été obtenue en dérivant l'énergie du système par rapport à l'aire de l'interface :

$$\begin{aligned} \gamma_{KBZ} &= \left\langle \frac{\partial U}{\partial A} \right\rangle_0 = \sum_k^{N_S} \left\langle \frac{dU(z_k)}{dA} \right\rangle_0 \\ &= \sum_{k=1}^{N_S} \gamma_{KBZ}(z_k) \\ &= \left(\gamma_{KBZ}^{LJ}(z_k) + \gamma_{KBZ}^{ELE}(z_k) \right) \end{aligned} \quad (3.23)$$

avec

$$\begin{aligned} \gamma_{KBZ}^{LJ}(z_k) &= - \sum_{i \in k} \sum_a \sum_{j \neq i} \sum_b \frac{1}{r_{ijab}} A(\mathbf{r}_{iajb}, \mathbf{r}_{ij}) \frac{48\epsilon_{ij}}{r_{iajb}} \\ &\quad \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ijab}} \right)^{12} - \frac{1}{2} \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ijab}} \right)^6 \right] \end{aligned} \quad (3.24)$$

et

$$\begin{aligned}
\gamma_{KBZ}^{ELEC}(z_k) = & - \sum_{i \in k} \sum_a \left\{ \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j \neq i} \sum_b -q_{ia}q_{jb} \frac{1}{r_{ijab}} A(\mathbf{r}_{iajb}, \mathbf{r}_{ij}) \right. \\
& \left[\frac{2\alpha}{\sqrt{\pi}r_{ijab}} \exp\left(-(\alpha^2 r_{ijab}^2)\right) + \frac{\text{erfc}(\alpha r_{iajb})}{r_{iajb}^2} \right] \Big\} \\
& + \frac{1}{V\epsilon_0} \sum_{h \neq 0} Q(h) \text{Im} \left\{ \left(\sum_i \sum_a \left[-(\mathbf{r}_i)_x \frac{\pi l}{2(L_x)^3} \right. \right. \right. \\
& \left. \left. - (\mathbf{r}_i)_y \frac{\pi m}{2(L_y)^3} + (\mathbf{r}_i)_z \frac{\pi n}{L_x L_y L_z} \right. \right. \\
& \left. \left. + A(\mathbf{h}, \mathbf{r}_{ia}) \right) \left(\exp(-i\mathbf{h}\mathbf{r}_{ia}) \right) \left(\sum_i \sum_a \exp(i\mathbf{h}\mathbf{r}_{ia}) \right) \right\} \\
& + \frac{1}{2V} \sum_{h \neq 0} \left[\frac{2\pi^2 l^2}{(L_x)^4} + \frac{2\pi^2 m^2}{(L_y)^4} - \frac{4\pi^2 n^2}{L_x L_y (L_z)^2} \right] \frac{1}{h^4} \\
& \exp\left(-\frac{h^2}{4\alpha^2}\right) \left[\frac{h^2}{4\alpha^2} + 1 \right] S(\mathbf{h}) S(-\mathbf{h})
\end{aligned} \tag{3.25}$$

Im étant la partie imaginaire de la variable complexe, et $A(\mathbf{u}, \mathbf{v})$ est définie telle

que :

$$A(\mathbf{u}, \mathbf{v}) = \left((\mathbf{u})_x \frac{(\mathbf{v})_x}{4L_x^2} + (\mathbf{u})_y \frac{(\mathbf{v})_y}{4L_y^2} + (\mathbf{u})_z \frac{(\mathbf{v})_z}{4L_x L_y} \right) \tag{3.26}$$

Les corrections à longues distances correspondant à la méthode KBZ sont don-

nées par la relation :

$$\begin{aligned}
\gamma_{KBZ,LRC}(z_k) = & \pi \rho(z_k) \frac{V_s}{2A} \int_0^{+\infty} dr \int_{-r}^r d\Delta z \left[\rho(z) - \rho(z_k) \right] \\
& \left(\frac{r^2 - 3(\Delta z)^2}{r} \right) \left(U_{LJ,m}(r) + r \frac{\partial U_{LJ,m}(r)}{\partial r} \right)
\end{aligned} \tag{3.27}$$

Pour les systèmes à plusieurs constituants, la formule de correction est semblable.

La seule différence est qu'il faut prendre en compte les fractions molaires locales de

chaque espèce :

$$\gamma_{KBZ,LRC}(z_k) = \pi \rho(z_k) \frac{V_s}{2A} \sum_{i=1}^{N_C} \sum_{j=1}^{N_C} x_i(z_k) \int_0^{+\infty} dr \int_{-r}^r d\Delta z \left[\rho(z) - \rho(z_k) \right] \left(\frac{r^2 - 3(\Delta z)^2}{r} \right) \left(U_{LJ,m}(r) + r \frac{\partial U_{LJ,m}(r)}{\partial r} \right) \quad (3.28)$$

Cette expression sera également utilisée pour corriger les valeurs de tension interfaciale de mélanges de plus de deux constituants calculées avec la méthode KB.

En définitive, il existe actuellement quatre méthodes qui permettent le calcul de la tension interfaciale d'un système par simulation moléculaire. Les deux premières, KB et IK, ont été développées il y a plus de 60 ans, et n'ont été associées à un terme de correction à longues distances que très récemment. Les deux autres techniques, TA et KBZ, sont beaucoup plus récentes, et possèdent leur propre terme de correction.

2 Incertitudes sur les valeurs de tension interfaciale calculées

Les valeurs de tension interfaciale étant fonction des pressions ou des interactions intermoléculaires, elles sont sujettes à de fortes fluctuations sur chaque configuration du système. Afin d'estimer l'incertitude sur les valeurs moyennes de tension interfaciales simulées, une approche par bloc est utilisée. Celle-ci consiste à diviser l'ensemble de configurations utilisées pour le calcul de la tension interfaciale en blocs de convergence. Le nombre de blocs utilisés n'est pas fixé à l'avance. Un bloc de configurations est considéré comme assez grand quand la valeur de tension interfaciale moyenne sur celui-ci a convergé vers une valeur stable.

La figure 3.2 illustre la convergence de la tension interfaciale sur chaque bloc de configurations. Pour chaque bloc, la tension interfaciale a convergé vers une valeur qui lui est propre. L'incertitude sur la valeur de tension interfaciale moyenne finale est définie comme l'écart-type entre les valeurs de tension interfaciale finales

3.3 Dépendance de la tension interfaciale aux paramètres de simulation

de chaque bloc de convergence.

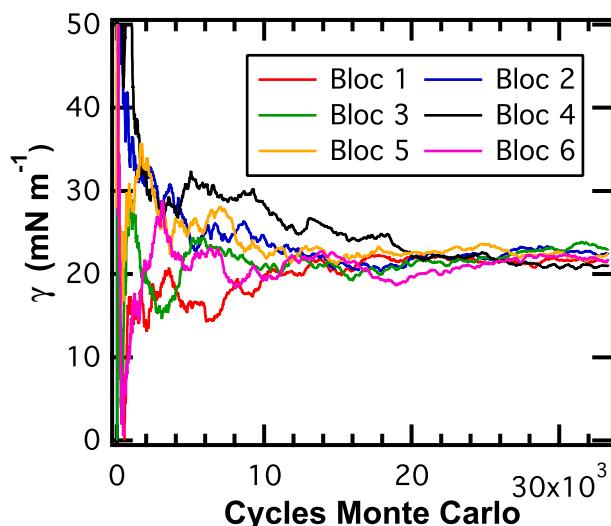


Figure 3.2 – Convergence des tensions interfaciales issues de chaque bloc pour l'équilibre liquide / vapeur de SO_2 à 298 K.

3 Dépendance de la tension interfaciale aux paramètres de simulation

De nombreux paramètres dans les simulations ou dans le calcul des tensions interfaciales peuvent avoir une influence importante sur les valeurs de tension interfaciale obtenues. Ainsi, les dimensions des systèmes simulés, la portée des interactions, les types de potentiel et leur troncature au rayon de coupure, les différentes méthodes de calcul et leurs approximations,... sont autant d'éléments auxquels il faut réfléchir avant d'effectuer le moindre calcul ou la moindre simulation dans le but de prédire des tensions interfaciales. Ces effets doivent être maîtrisés afin d'améliorer la qualité de prédiction des méthodes utilisées. Les différentes études traitant de ces effets sont assez récentes car elles ont été rendues possibles par l'amélioration rapide des moyens de calculs de ces dernières décennies.

Les premières études sur la prise en compte des corrections à longues distances pour corriger les valeurs de tensions interfaciales datent de la fin des années 1970 [95]. La taille réduite des systèmes pouvant être simulés à l'époque fait que les valeurs prédites étaient très éloignées des valeurs connues expérimentalement. Il a donc

Chapitre 3. Calcul de tensions interfaciales par simulation moléculaire

fallu chercher des moyens pour corriger ces valeurs. De nos jours, des études sont encore menées pour améliorer ces corrections [96].

La valeur du rayon de coupure r_c peut également influencer les valeurs de tension interfaciale obtenues. Dans le cas où les corrections à longues distances ne sont pas prises en compte, cette influence est incontestable car une part plus ou moins grande de l'énergie n'est ni calculée ni estimée. Une étude de Biscay [97] a montré que la correction des énergies utilisées dans ses simulations permettait de diminuer très fortement la dépendance des valeurs de tension interfaciale avec le rayon de coupure. Il s'agit donc d'une preuve de l'efficacité de ces corrections.

D'autres études ont été menées afin de comprendre les effets des différents types de potentiel et du type de simulation sur les valeurs de tension interfaciale obtenues. Dans le cas de la dynamique moléculaire, ce sont les forces d'interaction qui dirigent la simulation, alors qu'en Monte Carlo, ce sont les énergies d'interaction. Les forces comme les énergies sont tronquées au rayon de coupure, créant une discontinuité pour les potentiels qui n'ont pas une valeur et une dérivée nulles au rayon de coupure. Cette discontinuité peut avoir une influence sur les résultats obtenus. Parmi les études réalisées sur le sujet, les travaux d'Alexandre [98], ou de Goujon [99] peuvent être cités. Ils ont permis de vérifier que les simulations de dynamique moléculaire et de Monte Carlo donnent les mêmes résultats si les énergies et les forces ne sont pas discontinues au rayon de coupure. Dans le cas contraire, la discontinuité induit des résultats légèrement différents selon le type de simulation et la méthode employée pour calculer les tensions interfaciales.

Les différentes études qui traitent des effets des dimensions des systèmes étudiés sont assez récentes (2005-2009). En effet, il a fallu être capable de réaliser des simulations sur de grands systèmes pour voir si les valeurs de tension interfaciale convergeaient. Ces travaux [97, 100–102] ont montré un caractère oscillatoire des valeurs de tension interfaciale obtenues lorsque les dimensions des systèmes sont trop faibles. Elles ont permis de définir une méthodologie pour optimiser le choix des dimensions de système permettant de s'affranchir de ces effets oscillatoires [97].

Des travaux récents ont également étudié l'influence du paramètre ξ qui définit l'amplitude de la perturbation de l'aire de l'interface utilisée dans la méthode TA

[102–104]. Ils ont conclu qu’une valeur optimale pour le paramètre de perturbation ξ était de $5 \cdot 10^{-4}$. Mal choisi, ce paramètre affecte les valeurs de tension interfaciale obtenues.

4 Etat des lieux de la littérature

Les premières simulations d’équilibres liquide / vapeur en simulation moléculaire datent des années 70. En 1974, Liu [105] étudia un système constitué de 129 sphères de Lennard-Jones par simulation moléculaire de type Monte Carlo. Les faibles moyens de calcul comparés à ceux disponibles en 2013 expliquent la taille minimaliste du système, qui pour l’époque devait être très long à simuler. Trois ans plus tard, Rao [106] étudia par dynamique moléculaire un équilibre de 1024 sphères de Lennard-Jones.

Depuis ces premières simulations, de nombreuses études ont été effectuées concernant la prédiction des tensions interfaciales par simulation moléculaire. La figure 3.3 montre le nombre de publication scientifique contenant les termes "surface tension molecular simulation" référencés sur ISI Web of Knowledge.

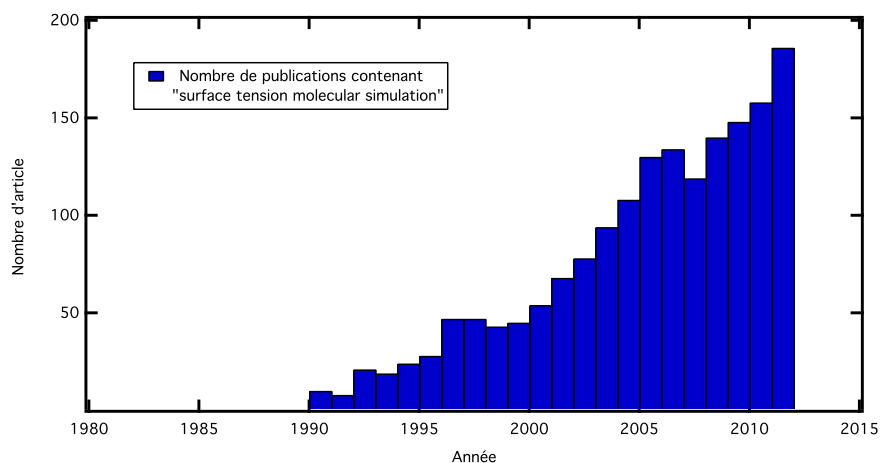


Figure 3.3 – Nombre d’articles citant les termes "surface tension molecular simulation" référencés sur ISI Web of Knowledge début 2013.

Depuis le début des années 1990, de plus en plus de publications traitent de la prédiction de tensions interfaciales par simulation moléculaire. Cette augmentation

Chapitre 3. Calcul de tensions interfaciales par simulation moléculaire

ne semble pas ralentir. Actuellement, des nombreuses études traitent de systèmes complexes. Cependant, il est intéressant de constater qu'en 2013, des études traitant d'équilibres liquide / vapeur de sphères de Lennard-Jones sont encore réalisées [96, 107]. Ces dernières études sont axées sur l'étude des effets des corrections appliquées aux simulations. Avec les moyens de calcul actuels, des systèmes de plusieurs millions de particules de ce type pourraient probablement être simulés.

Ainsi, les avancées méthodologiques couplées aux moyens de calcul de plus en plus performants alimentent les possibilités de prédiction, rendant le domaine de plus en plus actif dans la communauté scientifique.

Chapitre 4

Etude de systèmes multi-constituants en équilibre liquide / gaz

Un des objectifs de cette thèse est de développer une méthodologie qui permettrait de calculer par simulation moléculaire des valeurs de tension interfaciale de mélanges complexes en équilibre liquide / gaz. Les premières simulations de mélanges binaires en vue d'une prédiction quantitative de leurs tensions interfaciales sont assez récentes. L'objectif est d'adapter les méthodes existantes ou d'en développer de nouvelles permettant d'étudier des systèmes multi-constituants, et donc de plus en plus proches de ceux rencontrés dans les applications industrielles.

La première partie de ce chapitre traite des équilibres liquide / vapeur de quatre corps purs pour lesquels aucun modèle moléculaire n'avait encore été testé pour prédire les tensions interfaciales. Ainsi, des modèles sont testés pour la prédiction des masses volumiques, des pressions de vapeur saturante, des coordonnées critiques mais aussi des tensions interfaciales pour le dioxyde de soufre, le dioxygène, le diazote et l'argon. La validation de modèles pour ces quatre molécules permettra de les utiliser dans des mélanges.

La partie suivante de ce chapitre concerne des équilibres binaires de type gaz / huile. Ce type de mélange a plusieurs particularités. Tout d'abord, les gaz acides sont très solubles dans les phases liquides d'alcane, expliquant la présence en grandes quantités de ces gaz dans certains produits pétroliers bruts. Une autre particularité de ces systèmes est un phénomène d'adsorption de gaz qui est quelques fois rencontré.

Enfin, des systèmes ternaires contenant de l'eau en phase liquide et un mélange de gaz sont étudiés. L'intérêt de ce type de système est de voir si les méthodes développées au cours de cette thèse sont applicables pour prédire les tensions interfaciales de mélanges de plus de deux constituants. Il est intéressant de voir si la dépendance de cette dernière avec la pression et les compositions de gaz peut être reproduite par simulation moléculaire. Pour ces systèmes, le choix de la méthode de simulation moléculaire est discuté, afin de trouver la méthodologie la plus appropriée.

1 Équilibres liquide / vapeur des corps purs SO_2 , O_2 , N_2 et Ar

Dans de nombreuses applications industrielles, les fluides employés sont accompagnés d'espèces dites contaminantes. Certaines d'entre elles ont la capacité de changer la propriété physico-chimique du fluide même si elles ne sont présentes qu'en très faibles quantités dans ce dernier [108]. Dans l'industrie pétrolière notamment, mais aussi dans les projets de séquestration de gaz acides, des gaz contaminants sont souvent rencontrés, parmi lesquels H_2S , SO_x , NO_x , O_2 , N_2 ou Ar, et bien d'autres encore. Avant de pouvoir étudier des mélanges contenant ces gaz, il faut donc en premier lieu choisir des modèles pour chacun, et les tester sur des équilibres liquide / vapeur si cela n'a pas encore été effectué auparavant.

De nombreux corps purs ont déjà été étudiés en équilibre liquide / vapeur par simulation moléculaire. Parmi ceux-ci, peuvent être cités des alcanes linéaires ou ramifiés [26, 83, 85, 99, 109], cycliques ou aromatiques [27, 81, 110], l'eau ou les gaz acides CO_2 et H_2S [28, 94, 103, 104, 111], des alcools [29]... Les modèles choisis et validés pour ces molécules peuvent donc être utilisés pour étudier des mélanges contenant ces molécules.

Parmi les gaz contaminants fréquemment rencontrés dans l'industrie pétrolière, quatre espèces ont été choisies pour cette étude : SO_2 , O_2 , N_2 et Ar. Aucun modèle n'a encore été testé pour modéliser ces dernières en équilibre liquide / vapeur. La première, SO_2 , fait partie des molécules issues de la combustion de produits pétroliers soufrés. Les trois autres, O_2 , N_2 et Ar, font parties des molécules présentes dans l'air. Dans cette étude, les modèles testés sont des modèles rigides. L'objectif est de

4.1 Équilibres liquide / vapeur des corps purs SO₂, O₂, N₂ et Ar

vérifier si ces modèles permettent de prédire l'évolution sous l'effet de la température de la tension interfaciale, des masses volumiques liquide et vapeur, de la pression de vapeur saturante et des coordonnées critiques.

1.1 Modèles

Le modèle choisi pour SO₂ est un modèle rigide développé en 2011 par El Ahmar *et al.* [112]. Il s'agit d'un modèle à quatre centres de force. La rigidité de la molécule fait que le calcul de l'énergie totale du système n'a aucune contribution intramoléculaire. L'ensemble des paramètres du modèle d'interaction (Lennard-Jones et électrostatique) est présenté sur la figure 4.1.

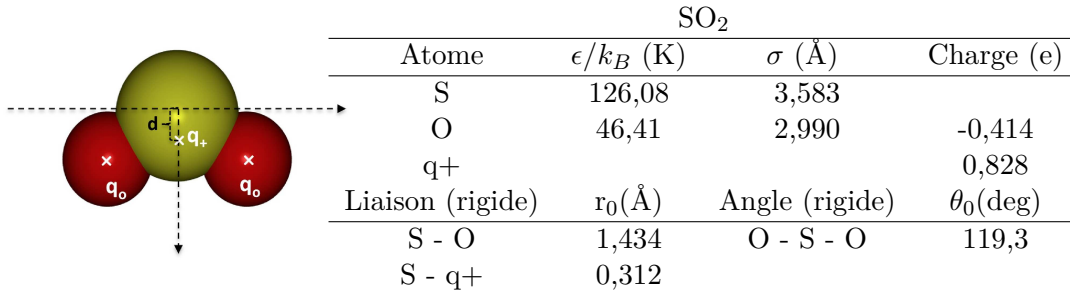


Figure 4.1 – Modèle choisi et paramètres d'interaction pour SO₂ [112].

Le modèle choisi pour le dioxygène est celui de Boutard *et al.* [113]. Il s'agit d'un modèle rigide contenant trois centres de force dont deux sont placés aux emplacements des atomes d'oxygène. Le dernier centre de force est une charge positive placée au milieu de la molécule (figure 4.2).

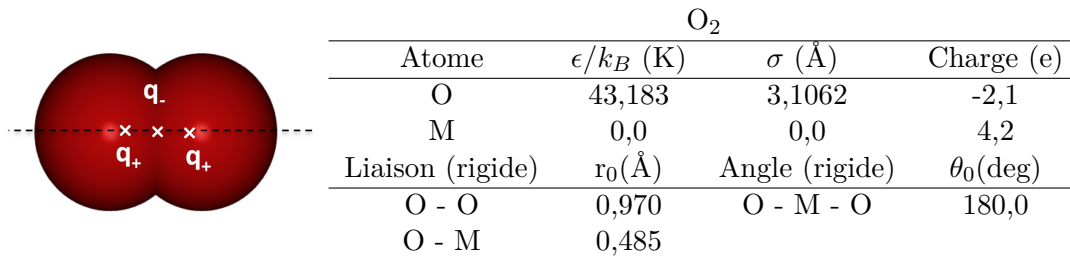
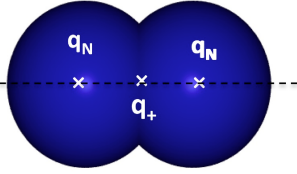


Figure 4.2 – Modèle choisi et paramètres d'interaction pour O₂ [113].

Le modèle choisi pour le diazote est celui développé par Delhommelle [114]. Ce

modèle est similaire au modèle choisi pour le dioxygène, avec trois centres de force. Les deux premiers sont placés sur les atomes, alors que le dernier est une charge positive située au milieu de la molécule (figure 4.3).



N ₂			
Atome	ϵ/k_B (K)	σ (Å)	Charge (e)
N	36,0	3,30	-0,5075
M	0,0	0,0	1,015
Liaison (rigide)	r_0 (Å)	Angle (rigide)	θ_0 (deg)
N - N	1,098	N - M - N	180,0
N - M	0,549		

Figure 4.3 – Modèle choisi et paramètres d'interaction pour N₂ [114].

Le modèle choisi pour l'argon est une simple sphère de Lennard-Jones, dont les paramètres ont été optimisés par Vrabec [115] (tableau 4.1). L'énergie du système est donc uniquement composée des interactions de dispersion-répulsion calculées avec un potentiel de Lennard-Jones, ainsi que les termes de corrections à longues distances adaptés au potentiel Lennard-Jones tronqué.

Ar		
Atome	ϵ/k_B (K)	σ (Å)
Ar	113,79	3,3952

Tableau 4.1 – Modèle choisi et paramètres d'interaction pour l'argon [115].

1.2 Méthodologie

L'objectif est ici d'étudier les équilibres liquide / vapeur de quatre espèces moléculaires. Selon la règle des phases de Gibbs, il suffit de fixer une seule variable intensive pour fixer un équilibre bi-phasique de corps pur. C'est pourquoi la température est fixée au cours des simulations réalisées dans cette étude. Pour chaque molécule, des simulations seront donc réalisées à plusieurs températures (tableau 4.3) dans l'ensemble statistique NVT .

Ces simulations ont été réalisées en simulation de type Monte Carlo pour plusieurs raisons. Tout d'abord, aucune grandeur dépendant des vitesses ne devant

4.1 Équilibres liquide / vapeur des corps purs SO₂, O₂, N₂ et Ar

être calculée, le recours à la dynamique moléculaire n'est pas nécessaire. Les études précédentes réalisées sur des équilibres liquide / vapeur de corps purs ont majoritairement été effectuées en Monte Carlo, et ont donné de bons résultats [26–29, 83, 85, 94, 99, 103, 104, 109–111]. De plus, les équilibres liquide / vapeur ne nécessitent généralement pas des temps de simulation trop longs en Monte Carlo. Ensuite, cette approche permet en plus de travailler en interface explicite ou en ensemble de Gibbs. Cela permet donc en plus de comparer les résultats obtenus avec ces deux approches. Enfin, le choix de modèles rigides pour ces quatre molécules réduit favorablement le nombre de types de mouvement nécessaires pour la simulation. En effet, des mouvements de translation, de rotation, et des transferts de boîte ou de volume (simulations dans l'ensemble de Gibbs) seront suffisants pour parcourir les configurations accessibles aux systèmes. Les probabilités respectives des mouvements de Monte Carlo sont récapitulées dans le tableau 4.2, en fonction de l'espèce étudiée et du type de simulation.

	SO ₂ , O ₂ et N ₂		Argon	
Mouvement	IE	GEMC	IE	GEMC
Translation	0,67	0,53	1	0,8
Rotation	0,33	0,27		
Transfert		0,195		0,195
Chgt Volume		0,005		0,005

Tableau 4.2 – Mouvements de Monte Carlo et leurs probabilités pour chaque type de simulation réalisé. IE signifie Interface Explicite, et GEMC désigne les simulations effectuées dans l'ensemble de Gibbs (Gibbs Ensemble Monte Carlo).

Le protocole de simulation choisi dépend de l'approche utilisée. Pour les simulations avec interface explicite, les molécules sont initialement placées sur un réseau cubique au milieu d'une boîte parallélépipédique de 35 à 40 Å selon les axes x et y , et 150 à 275 Å selon z (tableau 4.3). Les dimensions de la boîte de simulation et le nombre de molécules sont choisis afin de respecter les critères de non-apparition des effets de taille [97]. Elles sont répertoriées pour chaque système dans le tableau 4.3. De part et d'autre de l'espace occupé par les molécules, se trouvent des phases initialement vides qui correspondent à la phase vapeur (figure 2.2). Les températures sont choisies dans le but de pouvoir tracer des enveloppes de phase les plus complètes possible. Cependant, il est toujours difficile de travailler proche de la température critique. Avec des systèmes à interface explicite, l'interface devient dans ce cas très instable, et dans l'ensemble de Gibbs, des inversions ont lieu entre les boîtes : celle

Chapitre 4. Etude de systèmes multi-constituants en équilibre liquide / gaz

représentant la phase liquide devient la phase gazeuse et inversement.

Une première phase d'équilibration de 400000 cycles permet de casser la structure initiale de la phase liquide, mais aussi aux molécules de se vaporiser. La qualité de l'équilibration est vérifiée en traçant les profils de masse volumique selon l'axe z . Si ces profils sont stables dans les deux phases, et que l'énergie du système a atteint une valeur constante, alors la phase d'acquisition peut commencer. Cette dernière consiste à réaliser 200000 cycles, et à enregistrer 20000 configurations qui serviront au calcul des grandeurs thermodynamiques souhaitées.

SO ₂				O ₂			
T /K	N	L _x =L _y	L _z	T /K	N	L _x =L _y	L _z
295	850	35	225	90	1400	35	250
310	850	35	157,5	95	1400	35	157,5
325	850	35	157,5	105	1400	35	157,5
340	850	35	157,5	110	1400	35	157,5
355	850	35	157,5	120	1400	35	157,5
370	850	35	157,5	125	1400	35	157,5
385	850	35	157,5	135	1400	35	157,5
400	850	35	157,5	140	1400	35	157,5
N ₂				Ar			
T /K	N	L _x =L _y	L _z	T /K	N	L _x =L _y	L _z
75	1150	35	275	90	2000	40	180
80	1150	35	200	95	2000	40	180
85	1150	35	157,5	100	2000	40	180
90	1150	35	157,5	105	2000	40	180
95	1150	35	157,5	110	2000	40	180
100	1150	35	157,5	115	2000	40	180
105	1150	35	157,5	120	2000	40	180
110	1150	35	157,5	125	2000	40	180

Tableau 4.3 — Dimensions et nombre de molécules des systèmes étudiés. T est la température, N le nombre de molécules. Les dimensions L des boîtes de simulation sont données en Å.

Pour les simulations dans l'ensemble de Gibbs, deux boîtes de simulation sont créées. Leur volume et le nombre de molécules sont les mêmes que celles pour les systèmes en interface explicite. Cependant, il aurait été possible de prendre des systèmes plus petits car les effets de tailles impactent moins les simulations de phases homogènes.

Une simulation dans l'ensemble de Gibbs consiste en 100000 cycles pour l'équilibration, et également 100000 cycles pour la phase d'acquisition. Le nombre de cycles est moins important qu'en interface explicite car l'absence d'interface accélère l'équilibration du système. En effet, les simulations dans l'ensemble de Gibbs utilisent des mouvements de transfert qui favorisent l'équilibration. Les valeurs de masse volumique et de pression des deux phases sont calculées à partir des configurations générées lors de la phase d'acquisition.

1.3 Prédiction des équilibres liquide / vapeur

1.3.1 Méthodes de calcul

Afin de quantifier la qualité des prévisions des équilibres liquide / vapeur étudiés, plusieurs grandeurs calculées sont confrontées aux données expérimentales de la littérature. Ces grandeurs sont les masses volumiques liquide et vapeur (enveloppes de phases), les pressions de vapeur saturantes (diagramme de Clausius-Clapeyron), et enfin les coordonnées critiques : température, pression et masse volumique.

Les masses volumiques de la phase liquide et de la phase vapeur sont calculées de manière différente selon l'approche de simulation. Pour les simulations effectuées dans l'ensemble de Gibbs, les masses volumiques résultent de la moyenne de la masse volumique de chacune des deux boîtes séparées (liquide et vapeur), sur les 20000 configurations enregistrées lors de la phase d'acquisition. Pour les simulations en interface explicite, les deux phases sont dans la même boîte. Pour calculer les masses volumiques de chaque phase, les profils de masse volumique sont tracés selon l'axe hétérogène z (figure 4.4). Le profil obtenu présente trois plateaux et deux zones d'interface où la masse volumique varie rapidement avec z . La hauteur du premier et dernier plateau correspond à la masse volumique de la phase vapeur, moins dense, alors que celle du plateau du milieu correspond à celle de la phase liquide plus dense. Pour calculer les masses volumiques des deux phases, il suffit alors d'ajuster sur ces profils une courbe. Il existe plusieurs expressions possibles. Celle qui a été utilisée dans ces travaux a pour équation :

$$\rho(z) = \frac{1}{2}(\rho_{liq} + \rho_{vap}) - \frac{1}{2}(\rho_{liq} - \rho_{vap}) \tanh\left(\frac{2(z - z_0)}{d}\right) \quad (4.1)$$

où ρ_{liq} et ρ_{vap} sont les masses volumiques des phases liquide et vapeur, z_0 la position de l'interface selon l'axe z et d un paramètre ajustable assimilé à la largeur de l'interface. L'ajustement de cette équation sur les profils de masse volumique permet donc de déterminer les masses volumiques de chaque phase.

La pression est également calculée dans les boîtes de simulation en moyennant les valeurs obtenues sur les configurations générées pendant la phase d'acquisition. Pour les simulations dans l'ensemble de Gibbs, la pression est calculée en faisant la moyenne des trois composantes diagonales du tenseur de pression dans la phase gazeuse (le calcul des composantes du tenseur de pression est détaillé dans le chapitre III). Pour les simulations en interface explicite, la pression est calculée en moyennant les pressions dans la phase gazeuse, c'est à dire là où elle est le plus stable (moins il y a d'interaction, moins les valeurs instantanées de pression oscillent). Les valeurs moyennes obtenues sont reportées sur un diagramme de Clausius-Clapeyron.

Pour prédire des valeurs de masse volumique critique et de température critique, il faut tracer les profils des deux grandeurs $\rho_{liq} - \rho_{vap}$ et $\frac{\rho_{liq} + \rho_{vap}}{2}$ en fonction de la température. Il suffit alors d'ajuster les équations suivantes sur les profils obtenus [116] :

$$\rho_{liq} - \rho_{vap} = B(T - T_C)^\beta \quad (4.2)$$

et

$$\frac{\rho_{liq} + \rho_{vap}}{2} = \rho_C + A(T - T_C) \quad (4.3)$$

avec A et B deux variables d'ajustement, $\beta = 0,325$ et T_C et ρ_C respectivement la température et la masse volumique critique. Le calcul de la pression critique est effectué par ajustement linéaire du diagramme de Clausius-Clapeyron. Elle est calculée comme étant la pression prévue à la température critique.

1.3.2 Résultats obtenus pour la prédiction des équilibres liquide / vapeur

Les profils de masse volumique du dioxyde de soufre sont présentés sur la figure 4.4. Ces profils sont assez stables sur les deux phases quelle que soit la température. Cette stabilité du profil de masse volumique est un des critères qui permet de vérifier la qualité de la simulation. Les valeurs des masses volumiques obtenues, en interface explicite ou en ensemble de Gibbs sont présentées sur la figure 4.5. Les enveloppes

4.1 Équilibres liquide / vapeur des corps purs SO₂, O₂, N₂ et Ar

de phase obtenues se superposent très bien avec l'enveloppe de phase expérimentale [117]. L'écart moyen entre les masses volumiques obtenues par simulation et expérimentalement pour la phase liquide est de l'ordre de 1 %, en ensemble de Gibbs comme en interface explicite.

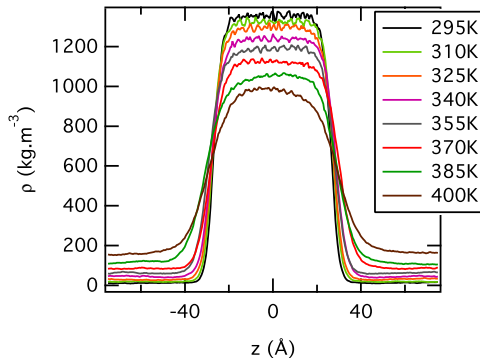


Figure 4.4 — Profils de masse volumique obtenus pour les simulations en interface explicite avec SO₂.

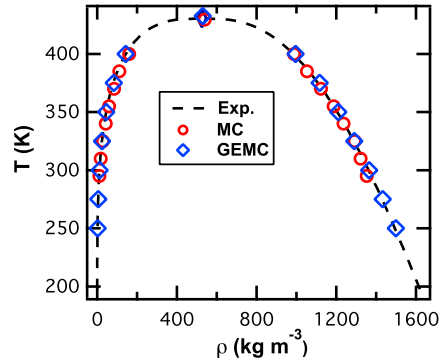


Figure 4.5 — Enveloppes de phase de SO₂ obtenues par simulation moléculaire et expérimentalement [117].

Cette enveloppe de phase permet par ajustement de calculer les masses volumiques et les températures critiques qui sont donnés dans le tableau 4.4. Ces valeurs sont également reportées au sommet des enveloppes de phase (figure 4.5). Les valeurs obtenues pour le dioxyde de soufre sont très proches des données de la littérature [118], avec des écarts de moins de 3%.

Des profils de pression de vapeur saturante sont représentés sur la figure 4.6. Ces profils stables permettent de calculer par moyenne les pressions de vapeur saturantes prédites et de les comparer aux valeurs expérimentales sur un diagramme de Clapeyron (figure 4.7). Le calcul par ajustement linéaire à la température critique permet de prédire une pression critique de 8,5 MPa, proche de la valeur expérimentale de 7,9 MPa (tableau 4.4).

Les masses volumiques obtenues en simulation dans l'ensemble de Gibbs ou en interface explicite pour le dioxygène sont représentées sur l'enveloppe de phase de la figure 4.8. Les écarts avec l'expérience sont de 1 et 7 %, respectivement pour les phases liquide et vapeur. Les deux types de simulation donnent des résultats similaires. Les températures et masses volumiques critiques sont prédites avec moins de

$T_c(K)$			$\rho_c(kg\ m^{-3})$			$P_c(MPa)$		
MC	GEMC	exp.	MC	GEMC	exp.	MC	GEMC	exp.
SO ₂								
429,4	432,5	430,6	539,8	529,7	525,0	8,5	8,5	7,9
O ₂								
154,3	155,0	154,6	437,6	433,2	436,1	5,5	5,2	5,0
N ₂								
126,2	127,0	126,2	309,6	312,4	313,3	3,9	3,1	3,4
Ar								
152,6	151,5	150,7	526,2	525,0	535,6	5,0	4,8	4,9

Tableau 4.4 – Coordonnées critiques obtenues par simulation moléculaire pour les quatre espèces étudiées et les valeurs expérimentales [118]. MC : simulations Monte Carlo en interfaces explicites. GEMC : simulations Monte Carlo dans l'ensemble de Gibbs.

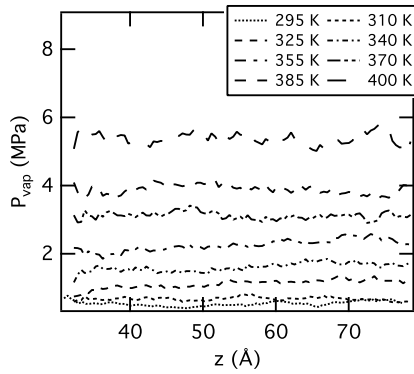


Figure 4.6 – Profils de pression dans la phase vapeur obtenus pour SO₂.

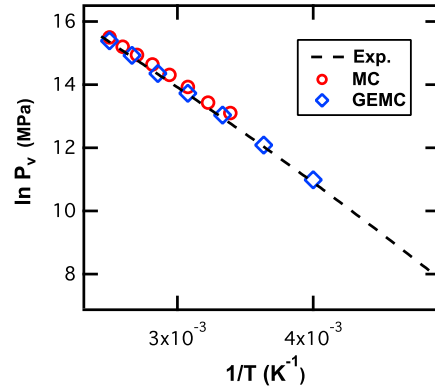


Figure 4.7 – Diagramme de Clausius-Clapeyron obtenu par simulation moléculaire pour SO₂.

1 % d'écart par rapport à l'expérience (tableau 4.4). Concernant les pressions de vapeur saturante, elles sont reproduites avec des écarts de moins de 10 % (figure 4.9), tout comme la pression critique (tableau 4.4).

Le diagramme de phase (figure 4.10) obtenu pour le diazote montre que les masses volumiques prédites dans l'ensemble de Gibbs ou en interface explicite donnent là-aussi des résultats similaires. L'écart avec les valeurs expérimentales de masse volumique est d'environ 1 % pour la phase liquide et de 7 % pour la phase vapeur. La température critique et la masse volumique critique sont bien prédites, avec un écart de moins de 1 % (tableau 4.4). Les valeurs de pression de vapeur saturante

4.1 Équilibres liquide / vapeur des corps purs SO₂, O₂, N₂ et Ar

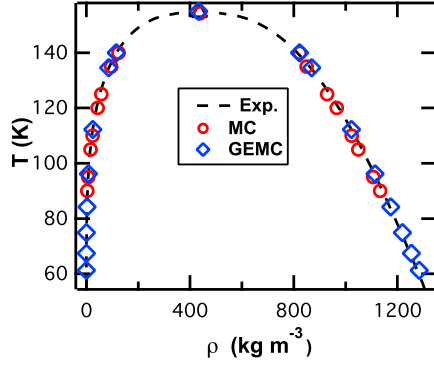


Figure 4.8 – Enveloppes de phase de O₂ obtenues par simulation moléculaire et expérimentalement [119].

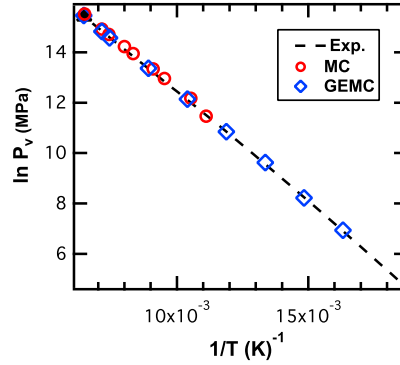


Figure 4.9 – Diagramme de Clausius-Clapeyron expérimental et obtenu par simulation pour O₂.

obtenues par simulation présentent un écart de 7 à 8 % par rapport aux valeurs expérimentales (figure 4.11). La pression critique est prédite avec environ 15 % d'écart avec l'expérience.

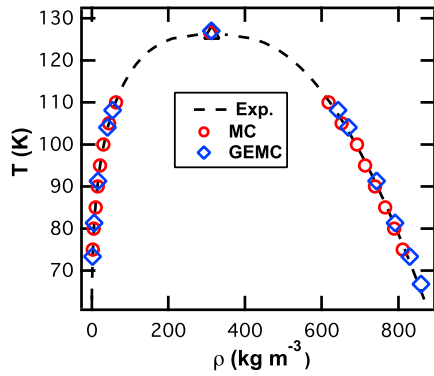


Figure 4.10 – Enveloppes de phase de N₂ obtenues par simulation moléculaire et expérimentalement.

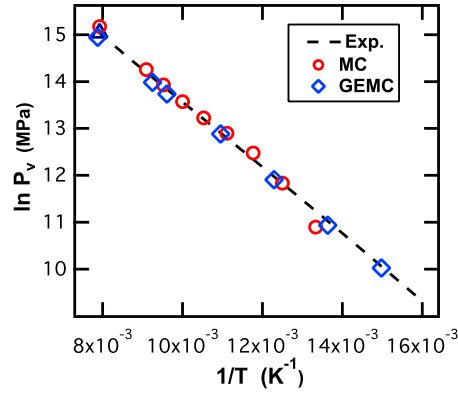


Figure 4.11 – Diagramme de Clausius-Clapeyron expérimental et obtenu par simulation pour N₂.

Concernant la prédiction des masses volumiques de l'argon, le modèle choisi est celui qui donne les meilleurs résultats parmi les quatre molécules étudiées. L'écart par rapport à l'expérience est en moyenne de 0,3 % pour la phase liquide et 3,5 % pour la phase vapeur. Les enveloppes de phase obtenues (figure 4.12) sont en très bon accord avec l'enveloppe de phase expérimentale. Les coordonnées critiques sont elles aussi très bien reproduites, avec des écarts de moins de 2 % avec les valeurs

expérimentales (tableau 4.4). Les pressions de vapeur saturante présentées sur la figure 4.13 sont également en accord avec celles de la littérature avec des écarts de 3 % en moyenne, tout comme la pression critique qui présente un écart de 2 % avec l'expérience.

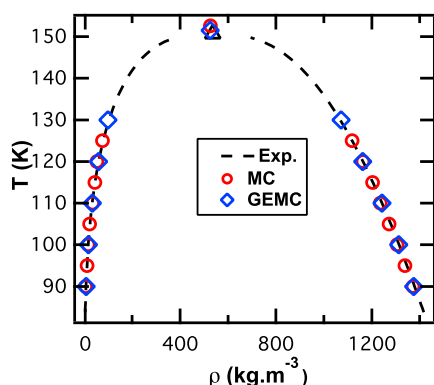


Figure 4.12 – Enveloppes de phase de l'argon obtenues par simulation moléculaire et expérimentalement [118].

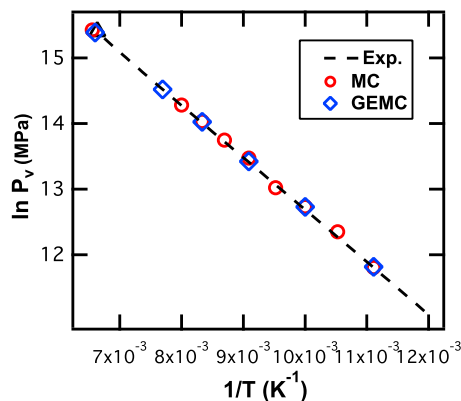


Figure 4.13 – Diagramme de Clausius-Clapeyron expérimental et obtenu par simulation pour l'argon.

1.4 Prédiction des tensions interfaciales liquide / vapeur

Pour la prédiction des tensions interfaciales des équilibres liquide / vapeur, les quatre méthodes KB, IK, TA et KBZ ont été utilisées sur les configurations générées en interface explicite. Le tracé des profils de pression normale et tangentielle, ainsi que l'intégration de la tension interfaciale selon la méthode IK permet de vérifier la qualité des résultats obtenus. La présence de plateaux entre les interfaces prouve la stabilité des phases, mais aussi l'indépendance des deux interfaces. Enfin, les interfaces doivent contribuer de manière égale à la tension interfaciale totale.

Les profils de tension interfaciale présentés sur la figure 4.14 et obtenus pour les simulations concernant le dioxyde de soufre recouvrent ces caractéristiques (figure 4.14), tout comme toutes les simulations effectuées sur ces équilibres liquide / vapeur de corps purs.

Les valeurs de tension interfaciale obtenues pour le dioxyde de soufre selon les quatre méthodes de calcul sont confrontées aux valeurs expérimentales dans le ta-

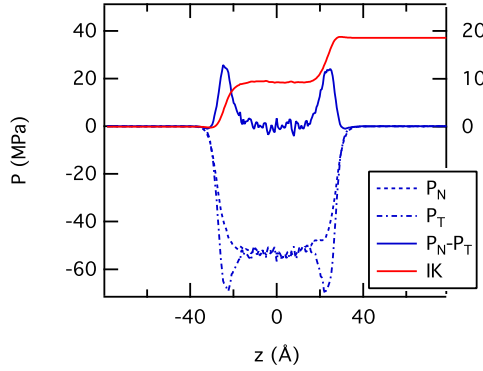


Figure 4.14 – Profils de pression normale et tangentielle et d'intégration de γ_{IK} pour SO₂ à 295 K.

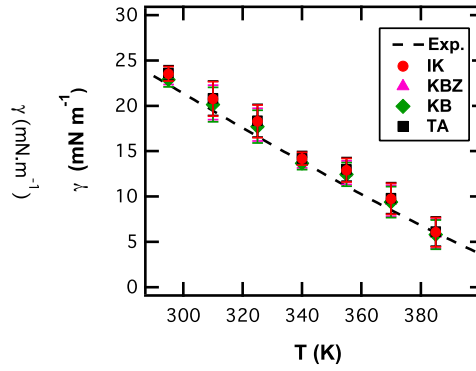


Figure 4.15 – Valeurs de tension interfaciale de SO₂ obtenues par simulation et expérimentalement [119].

bleau 4.5 et sur la figure 4.15. Tout d'abord, il y a concordance entre les quatre méthodes de calcul de la tension interfaciale à chaque température. Les valeurs obtenues sont en accord avec les valeurs expérimentales, avec un écart moyen de seulement 6 %. La part de tension interfaciale correspondant aux corrections à longues distances varie de 10 à 15 %, ce qui prouve la nécessité de leur calcul dans la valeur finale. La valeur de tension interfaciale intrinsèque obtenue est à moitié due aux interactions de type électrostatique pour ce modèle. L'autre moitié est induite par les interactions de type dispersion-répulsion. Cette décomposition a été effectuée en séparant les contributions électrostatique et Lennard-Jones dans le calcul de la tension interfaciale.

Les valeurs de tension interfaciale obtenues par simulation moléculaire pour le dioxygène sont comparées aux valeurs expérimentales de Lemmon [119] dans le tableau 4.6 et la figure 4.16. La diminution de la tension interfaciale avec la température est bien reproduite. Les écarts avec les valeurs expérimentales sont d'environ 15 % quelle que soit la méthode employée. On note des écarts un peu plus importants que pour le SO₂. Sur cette figure, sont également présentés les résultats de Bembenek [120]. Cet auteur a effectué des simulations de dynamique moléculaire avec un modèle pour le dioxygène qu'ils avaient préalablement optimisé [121]. Les valeurs de tension interfaciale obtenues par ces auteurs sont très proches des valeurs expérimentales, avec des écarts de moins de 1 %. Cependant, ce potentiel a été optimisé spécifiquement pour reproduire ces valeurs, ce qui n'est pas le cas du modèle utilisé dans cette étude.

SO ₂										
T(K)	γ_{KB}		γ_{IK}		γ_{TA}		γ_{KBZ}		$\langle \gamma \rangle$	$\gamma_{exp.}$
	γ_{LRC}	γ	γ_{LRC}	γ	γ_{LRC}	γ	γ_{LRC}	γ		
295	1,7 ₁	22,9 ₈	2,4 ₁	23,5 ₈	1,6 ₁	23,6 ₈	2,0 ₁	23,1 ₈	23,3 ₈	22,3
310	1,6 ₁	20,1 ₁₉	2,2 ₁	20,8 ₁₉	1,5 ₁	20,8 ₁₉	1,8 ₁	20,4 ₁₉	20,5 ₁₉	19,5
325	1,5 ₁	17,7 ₁₈	2,0 ₁	18,3 ₁₈	1,4 ₁	18,4 ₁₈	1,7 ₁	17,9 ₁₈	18,1 ₁₈	16,6
340	1,3 ₁	13,7 ₇	1,8 ₁	14,2 ₇	1,2 ₁	14,3 ₇	1,5 ₁	13,9 ₇	14,0 ₇	13,8
355	1,1 ₁	12,4 ₁₃	1,6 ₁	12,9 ₁₃	1,1 ₁	13,0 ₁₃	1,3 ₁	12,6 ₁₃	12,7 ₁₃	11,1
370	0,9 ₁	9,4 ₁₇	1,3 ₁	9,7 ₁₇	0,9 ₁	9,8 ₁₇	1,1 ₁	9,5 ₁₇	9,6 ₁₇	8,5
385	0,7 ₁	5,8 ₁₆	1,0 ₁	6,1 ₁₆	0,7 ₁	6,1 ₁₆	0,8 ₁	5,9 ₁₆	6,0 ₁₆	6,0
400	0,5 ₁	3,9 ₁₅	0,7 ₁	4,1 ₁₅	0,5 ₁	4,1 ₁₅	0,6 ₁	4,0 ₁₅	4,0 ₁₅	3,7

Tableau 4.5 – Décomposition des valeurs de tension interfaciale obtenues pour SO₂, et selon les quatre approches KB, IK, TA et KBZ. Les tensions interfaciales sont données en $mN.m^{-1}$. Les erreurs sont calculées selon la méthode des moyennes par bloc et sont données en indice des valeurs de tension interfaciale. 20,8₁₉ signifie une valeur de tension interfaciale de $20,8 \pm 1,9 mN.m^{-1}$.

La contribution de la correction à longues distances sur la tension interfaciale est un peu plus faible que celle calculée avec le SO₂, puisqu'elle est de moins de 10 %. La part des interactions électrostatiques dans la valeur de la tension interfaciale intrinsèque est pour ce modèle de quelques pourcents, soit beaucoup plus faible que pour celle calculée avec le SO₂.

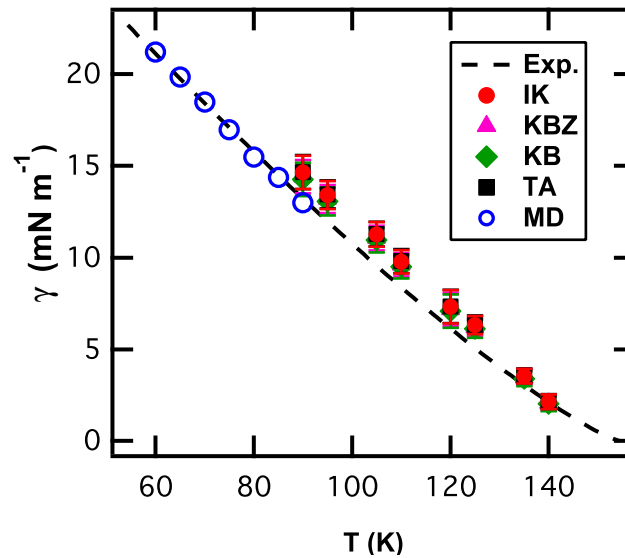


Figure 4.16 – Valeurs de tension interfaciale de O₂ obtenues par simulation et expérimentalement [119]. Les cercles représentent les valeurs de Bembenek [120] obtenues par dynamique moléculaire avec un autre modèle pour O₂.

4.1 Équilibres liquide / vapeur des corps purs SO₂, O₂, N₂ et Ar

O ₂										
T(K)	γ_{KB}		γ_{IK}		γ_{TA}		γ_{KBZ}		$\langle \gamma \rangle$	$\gamma_{exp.}$
	γ_{LRC}	γ	γ_{LRC}	γ	γ_{LRC}	γ	γ_{LRC}	γ		
90	1,0 ₁	14,3 ₉	1,4 ₁	14,6 ₉	0,9 ₁	14,7 ₉	1,1 ₁	14,4 ₉	14,5 ₉	13,2
95	0,9 ₁	13,1 ₈	1,3 ₁	13,4 ₈	0,9 ₁	13,4 ₈	1,1 ₁	13,2 ₈	13,3 ₈	12,0
105	0,8 ₁	10,9 ₇	1,1 ₁	11,3 ₇	0,8 ₁	11,3 ₇	0,9 ₁	11,1 ₇	11,1 ₇	9,6
110	0,8 ₁	9,5 ₆	1,0 ₁	9,8 ₆	0,7 ₁	9,8 ₆	0,9 ₁	9,6 ₆	9,7 ₆	8,4
120	0,6 ₁	7,1 ₉	0,9 ₁	7,3 ₉	0,6 ₁	7,3 ₉	0,7 ₁	7,2 ₉	7,2 ₉	6,1
125	0,5 ₁	6,1 ₅	0,7 ₁	6,3 ₅	0,5 ₁	6,3 ₅	0,6 ₁	6,2 ₅	6,2 ₅	5,1
135	0,4 ₁	3,4 ₄	0,5 ₁	3,5 ₄	0,4 ₁	3,6 ₄	0,4 ₁	3,5 ₄	3,5 ₄	3,1
140	0,3 ₁	2,0 ₄	0,4 ₁	2,1 ₄	0,3 ₁	2,2 ₄	0,3 ₁	2,1 ₄	2,1 ₄	2,1

Tableau 4.6 – Décomposition des valeurs de tension interfaciale obtenues pour O₂, et selon les quatre approches KB, IK, TA et KBZ. Les erreurs sont calculées selon la méthode des moyennes par bloc. Les tensions interfaciales sont données en mN.m⁻¹.

Les valeurs de tension interfaciale obtenues pour le diazote sont présentées sur la figure 4.17 et le tableau 4.7. Les résultats sont assez semblables à ceux obtenus pour le dioxygène. L'écart entre les valeurs prédites et l'expérience est d'environ 15 %. La similitude de ces résultats avec ceux obtenus pour le dioxygène s'explique très certainement par la similitude entre les modèles choisis pour ces deux molécules. La part de correction à longues distances et électrostatique dans les valeurs de tension interfaciale intrinsèque est également comparable avec celle obtenue pour le dioxygène.

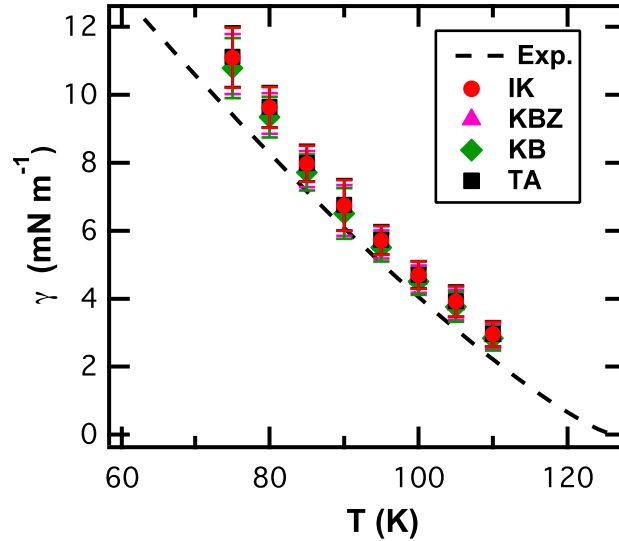


Figure 4.17 – Valeurs de tension interfaciale de N₂ obtenues par simulation et expérimentalement.

N ₂										
T(K)	γ_{KB}		γ_{IK}		γ_{TA}		γ_{KBZ}		$\langle \gamma \rangle$	$\gamma_{exp.}$
	γ_{LRC}	γ	γ_{LRC}	γ	γ_{LRC}	γ	γ_{LRC}	γ		
75	0,8 ₁	10,8 ₉	1,1 ₁	11,1 ₉	0,7 ₁	11,1 ₉	0,9 ₁	10,9 ₉	11,0 ₉	9,4
80	0,7 ₁	9,3 ₆	1,0 ₁	9,6 ₆	0,7 ₁	9,6 ₆	0,8 ₁	9,5 ₆	9,5 ₆	8,3
85	0,7 ₁	7,7 ₅	0,9 ₁	8,0 ₅	0,6 ₁	8,0 ₅	0,8 ₁	7,8 ₅	7,9 ₅	7,2
90	0,6 ₁	6,5 ₇	0,8 ₁	6,7 ₇	0,6 ₁	6,8 ₈	0,7 ₁	6,6 ₇	6,7 ₈	6,1
95	0,5 ₁	5,5 ₄	0,7 ₁	5,7 ₄	0,5 ₁	5,7 ₄	0,6 ₁	5,6 ₄	5,6 ₄	5,0
100	0,5 ₁	4,5 ₄	0,7 ₁	4,7 ₄	0,5 ₁	4,7 ₄	0,6 ₁	4,6 ₄	4,6 ₄	4,1
105	0,4 ₁	3,8 ₄	0,5 ₁	3,9 ₄	0,4 ₁	3,9 ₄	0,5 ₁	3,8 ₄	3,9 ₄	3,1
110	0,3 ₁	2,8 ₄	0,4 ₁	3,0 ₄	0,3 ₁	3,0 ₄	0,4 ₁	2,9 ₄	2,9 ₄	2,2

Tableau 4.7 – Décomposition des valeurs de tension interfaciale obtenues pour le diazote, et selon les quatre approches KB, IK, TA et KBZ. Les erreurs sont calculées selon la méthode des moyennes par bloc. Les tensions interfaciales sont données en $mN.m^{-1}$.

A l'inverse des valeurs obtenues pour les trois espèces précédentes, les valeurs prédites de tension interfaciale pour l'argon sont très éloignées des valeurs de la littérature [118] (figure 4.18 et tableau 4.8). La surestimation est de 30 à 40 % selon la méthode. Cet écart est d'autant plus surprenant que les valeurs de masses volumiques et de pressions, sur lesquelles le modèle a été ajusté, sont très bien reproduites.

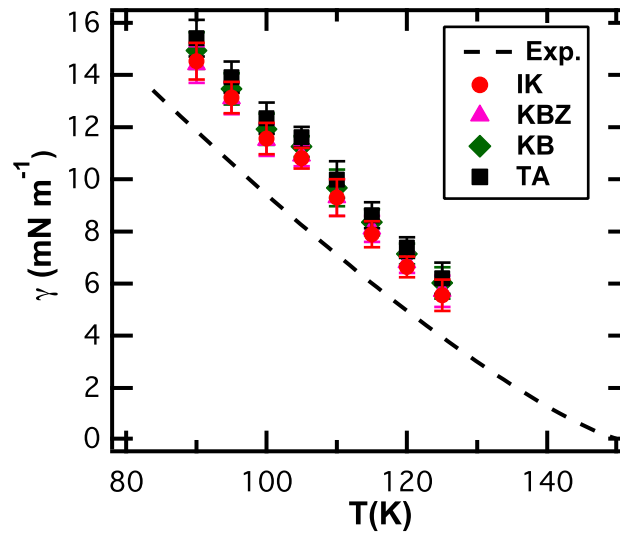


Figure 4.18 – Valeurs de tension interfaciale de l'argon obtenues par simulation et expérimentalement.

Afin de comprendre pourquoi un simple modèle de Lennard-Jones ne permet pas

4.1 Équilibres liquide / vapeur des corps purs SO₂, O₂, N₂ et Ar

Argon										
T(K)	γ_{KB}		γ_{IK}		γ_{TA}		γ_{KBZ}		$\langle \gamma \rangle$	$\gamma_{exp.}$
	γ_{LRC}	γ	γ_{LRC}	γ	γ_{LRC}	γ	γ_{LRC}	γ		
90	3,4 ₁	14,9 ₇	3,1 ₁	14,5 ₇	3,0 ₁	15,4 ₇	2,9 ₁	14,4 ₇	15,0 ₇	11,9
95	3,2 ₁	13,5 ₆	2,8 ₁	13,1 ₆	2,8 ₁	13,9 ₆	2,8 ₁	13,1 ₆	13,5 ₆	10,6
100	3,0 ₁	11,9 ₆	2,7 ₁	11,6 ₆	2,6 ₁	12,3 ₆	2,6 ₁	11,5 ₆	11,9 ₆	9,4
105	2,8 ₁	11,3 ₄	2,4 ₁	10,8 ₄	2,5 ₁	11,6 ₄	2,4 ₁	10,9 ₄	11,2 ₄	8,2
110	2,6 ₁	9,7 ₇	2,2 ₁	9,3 ₇	2,3 ₁	10,0 ₇	2,2 ₁	9,3 ₇	9,7 ₇	7,1
115	2,4 ₁	8,4 ₅	2,0 ₁	7,9 ₅	2,1 ₁	8,6 ₅	2,1 ₁	8,1 ₅	8,3 ₅	6,0
120	2,2 ₁	7,1 ₄	1,7 ₁	6,6 ₄	2,0 ₁	7,4 ₄	1,9 ₁	6,8 ₄	7,1 ₄	5,0
125	1,9 ₁	6,0 ₆	1,5 ₁	5,6 ₆	1,7 ₁	6,2 ₆	1,6 ₁	5,7 ₆	5,9 ₆	4,0

Tableau 4.8 – Décomposition des valeurs de tension interfaciale obtenues pour l'argon, et selon les quatre approches KB, IK, TA et KBZ. Les erreurs sont calculées selon la méthode des moyennes par bloc. Les tensions interfaciales sont données en $mN.m^{-1}$.

de prédire de bonnes valeurs de tension interfaciale, il faut comparer les résultats des simulations effectuées dans cette étude avec ceux d'autres études portant sur d'autres fluides modélisés par le modèle de sphères de Lennard-Jones.

1.5 Prédiction des tensions interfaciales liquide / vapeur des fluides de Lennard-Jones

De nombreuses études ont été réalisées sur le modèle de Lennard-Jones pour modéliser toute sorte de fluide. Si ce modèle attire l'attention, c'est qu'il offre l'avantage d'être très simple à mettre en oeuvre en simulation moléculaire. Il n'est pas possible de comparer directement les résultats de cette étude avec ceux d'autres études portant sur d'autres molécules modélisées par le même type de potentiel car les paramètres du potentiel de Lennard-Jones utilisés ne sont pas les mêmes. Cependant, pour uniformiser les résultats des différentes études, et donc pouvoir comparer entre eux les résultats, il est possible d'utiliser les paramètres réduits de Lennard-Jones :

$$T^* = \frac{k_B T}{\epsilon} \quad (4.4)$$

et

$$\gamma^* = \frac{\gamma \sigma^2}{\epsilon} \quad (4.5)$$

avec T^* et γ^* la température et la tension interfaciale réduites. En reportant ces deux valeurs sur une courbe $\gamma^* = f(T^*)$, les résultats des simulations moléculaires doivent conduire à des points alignés sur une même courbe quelles que soient les

valeurs de ϵ et σ considérées.

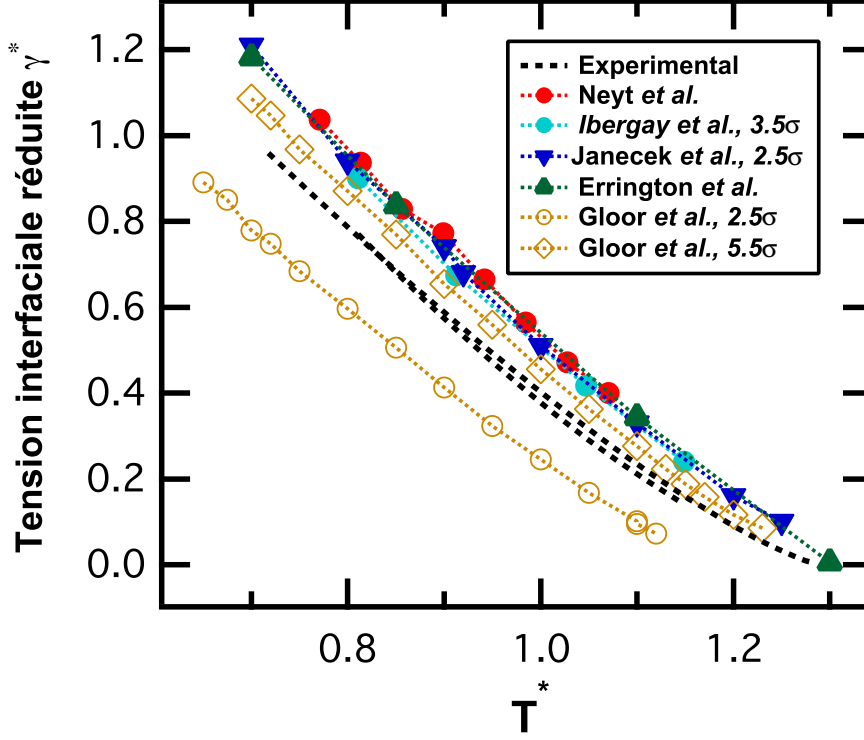


Figure 4.19 – Comparaison des résultats de plusieurs études portant sur des fluides de Lennard-Jones grâce aux coordonnées réduites.

Sur la figure 4.19 sont donc représentés les résultats de plusieurs auteurs. Gloor *et al.* [92] ont utilisé la méthode TA pour calculer des valeurs de tension interfaciale, en testant différents rayons de coupure. Leurs valeurs de tension interfaciale obtenues ne sont pas corrigées par un terme de correction à longues distances, et dépendent donc du rayon de coupure choisi. Les valeurs obtenues par Janecek [80] sont à l'inverse corrigées par un terme de correction. Ces valeurs coïncident avec nos résultats sur l'argon, tout comme ceux des travaux de Errington [122]. Les travaux de Ibergay [83], effectués sur le méthane, dans les mêmes conditions que l'étude sur l'argon rapportent également des résultats comparables.

À part les résultats de Gloor *et al.*, toutes les études donnent des points situés sur une même courbe. Dans toutes ces études, un terme de correction à longues distances a été utilisé pour calculer la tension interfaciale. Il semble donc que l'utili-

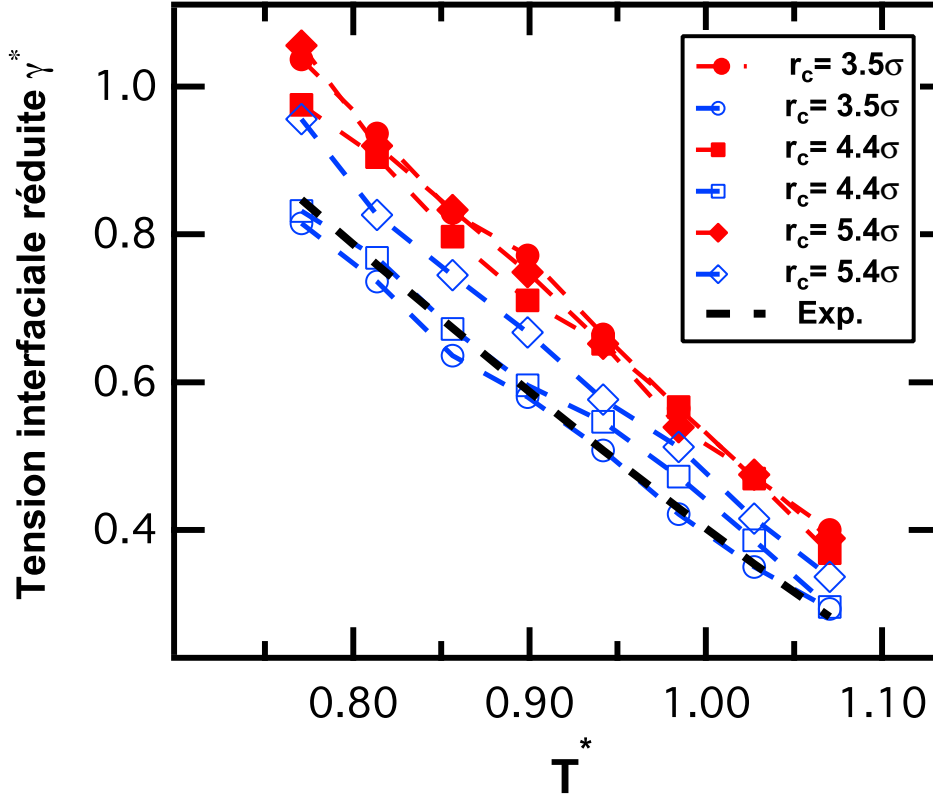


Figure 4.20 – Effet du rayon de coupure et des corrections à longues distances sur les valeurs de tension interfaciale des fluides de Lennard-Jones.

sation de telles corrections aurait conduit Gloor aux mêmes résultats que les autres études. Pour le vérifier, des simulation-tests ont été effectuées avec différents rayons de coupure, correspondant à $3,5 \sigma$, $4,4 \sigma$ et $5,4 \sigma$. Pour chaque simulation, la valeur de tension interfaciale non corrigée (en bleu) et la valeur corrigée (en rouge) sont représentées sur la figure 4.20. Les courbes correspondant aux valeurs de tension interfaciale non-corrigées dépendent du rayon de coupure, tout comme les résultats de Gloor. Un rayon de coupure de $3,5 \sigma$ donne ainsi les meilleures prédictions de tension interfaciale. Les trois courbes correspondant aux valeurs corrigées montrent qu'une fois la correction à longues distances appliquée, les valeurs de tension interfaciale ne dépendent plus du rayon de coupure, et surestiment la tension interfaciale expérimentale de plus de 30 %.

Ainsi, toutes les études effectuées sur la prédiction de la tension interfaciale pour des fluides de Lennard-Jones conduisent à une surestimation de cette grandeur. Ce

modèle, bien que très efficace pour reproduire des masses volumiques, des pressions de vapeur saturante, ou des coordonnées critiques, ne permet donc pas de prédire de manière satisfaisante la tension interfaciale [123].

Afin de mieux comprendre pourquoi le potentiel de Lennard-Jones ne permet pas de prédire correctement à la fois les masses volumiques, les pressions de vapeur saturante et les tensions interfaciales du méthane ou de l'argon, il faut préciser comment fonctionne ce potentiel. Le potentiel de Lennard-Jones est un potentiel effectif qui a pour but de représenter toutes les interactions possibles entre les particules d'un système grâce à un seul potentiel à deux corps utilisant deux paramètres. Ces deux paramètres sont optimisés pour chaque molécule de manière à reproduire au mieux les masses volumiques, les pressions, et d'autres grandeurs parmi lesquelles ne figure pas la tension interfaciale.

Pour mieux décrire les interactions entre les particules d'un système, il est possible d'utiliser des potentiels plus précis comme les potentiels à trois corps. Ces potentiels ne sont alors plus des potentiels effectifs, mais des potentiels paramétrés à partir de simulations à l'échelle quantique. L'énergie d'interaction totale du système est calculée comme étant la somme d'un terme d'interaction à deux corps, et d'un ou plusieurs autres termes à trois corps [124]. Une étude en cours réalisée par F. Goujon de l'équipe TIM à l'Institut de Chimie de Clermont-Ferrand montre que les enveloppes de phase et les tensions interfaciales de l'argon sont très bien reproduites en utilisant ce type de potentiel. Pour ce faire, il a alors fallu développer une expression de la tension interfaciale spécifiquement adaptée à ces potentiels. Ces travaux seront publiés prochainement.

1.6 Conclusions

Dans cette étude, les équilibres liquide / vapeur de corps purs de quatre molécules ont été étudiés par simulation moléculaire de type Monte Carlo. Ces simulations avaient pour but de valider des modèles pour la prédiction de tension interfaciale, mais aussi des masses volumiques, des pressions de vapeur saturante et des coordonnées critiques. Ces simulations ont été réalisées selon deux approches : en interface explicite ou dans l'ensemble de Gibbs. Ces deux dernières donnent des résultats semblables, ce qui permet de confirmer le fait que le système en interface explicite

4.1 Équilibres liquide / vapeur des corps purs SO_2 , O_2 , N_2 et Ar

utilisé a des dimensions suffisantes pour avoir des phases bien développées et des interfaces indépendantes.

Les modèles choisis pour cette étude donnent globalement de bonnes prédictions concernant les masses volumiques liquide et vapeur, les pressions de vapeur saturante et les coordonnées critiques. Il faut cependant préciser que ces grandeurs expérimentales sont souvent celles qui servent à l'ajustement des potentiels d'interaction. Il semble donc normal de retrouver ces valeurs.

Avec ces quatre systèmes étudiés, une tendance intéressante peut être dégagée sur la qualité de prédiction de la tension interfaciale. Il semble en effet que plus la part électrostatique dans les interactions intermoléculaires est grande, meilleures sont les prédictions de tension interfaciale. En effet, les meilleures prédictions sont celles obtenues pour le modèle dioxyde de soufre, pour lequel la part d'interaction électrostatique atteint 50 %. Pour le dioxygène et le diazote, la part des interactions électrostatiques étaient que de quelques pourcents. Ces modèles conduisent à un écart moyen de 15 % avec l'expérience sur la tension interfaciale. Enfin, le modèle Lennard-Jones pour l'argon ne fait pas intervenir d'interaction électrostatique, et aboutit à des écarts avec l'expérience de plus de 35 % sur les valeurs de tension interfaciale.

La prédiction des tensions interfaciales de l'argon modélisé avec un potentiel de Lennard-Jones sur l'intervalle de température 90-125 K aboutit à une surestimation de plus de 35 % des valeurs calculées. Ce résultat est commun à d'autres études sur des fluides modélisés par le même type de potentiel lorsque des corrections à longues distances sont appliquées. Pour améliorer la prédiction, il faut modéliser l'argon avec un modèle un peu plus complexe, comme par exemple des potentiels d'interaction à trois corps.

2 Systèmes binaires alcane / gaz acide

Les systèmes binaires de type alcane / gaz acide sont très fréquemment rencontrés dans l'industrie pétrolière. En effet, le dioxyde de carbone et le sulfure d'hydrogène gazeux peuvent être présents dans les produits pétroliers. Au contact de ces phases organiques liquides, il peut y avoir des phénomènes d'adsorption de gaz acide.

Très peu de données expérimentales sont disponibles concernant ces équilibres à hautes températures et pressions. En effet, la caractère corrosif et la toxicité des gaz rendent les mesures difficiles et coûteuses. Pour cette raison, générer des valeurs de tensions interfaciales par simulation moléculaire a un intérêt particulier pour ce type de mélanges. Pour pouvoir comparer les résultats obtenus par simulation moléculaire à des valeurs expérimentales, il faut donc travailler dans les mêmes conditions que les quelques études disponibles dans la littérature [125–128]. C'est pourquoi des équilibres CO_2 / *n*-butane, CO_2 / *n*-décane et H_2S / *n*-pentane à 344 K sous différentes pressions de gaz sont traités dans cette étude.

Quelques équilibres binaires ont été récemment étudiés par simulation moléculaire dans le but de prédire des valeurs de tension interfaciale. La plupart de ces études portent sur des équilibres mettant en jeu l'eau. Par exemple, des équilibres eau / méthane ont été étudiés sur une large gamme de pressions [30, 129]. La décroissance des tensions interfaciales avec la pression a pu être reproduite. Des équilibres eau / gaz acide [31] ont également été étudiés, montrant la capacité des simulations de type Monte Carlo pour prédire les tensions interfaciales de ces systèmes.

2.1 Modèles

Le modèle choisi pour décrire les alcanes est le modèle flexible AUA-4 [63] développé par Ungerer *et al.* Ce modèle a déjà permis de bonnes prédictions des tensions interfaciales de nombreux alcanes en équilibre liquide / vapeur [40, 64, 83, 85, 99, 109].

Le modèle choisi pour le CO_2 est la version rigide du potentiel EPM2 développé par Harris et Young [130]. Enfin, le modèle choisi pour H_2S est celui proposé par Kristof et Liszi [131]. Ces deux modèles ont déjà été testés pour la prédiction des

tensions interfaciales des corps purs correspondant par Ghoufi *et al.* en 2008 [103], mais aussi par Biscay *et al.* pour des systèmes binaires eau / gaz acides [31]. Les paramètres d'interaction des différents modèles utilisés dans cette étude sont récapitulés dans le tableau 4.9.

2.2 Méthodologie

La règle des phases de Gibbs indique que pour fixer un équilibre liquide / gaz binaire, il faut fixer deux variables intensives. Le choix a donc été de fixer la température et la pression afin de pouvoir comparer les résultats obtenus à des valeurs de la littérature. Cependant, l'hétérogénéité des systèmes simulés fait que seule la composante normale à la surface de la pression P_z est constante dans toute la boîte de simulation. Ainsi, seule cette dernière est régulée au cours de la simulation et l'ensemble statistique choisi est l'ensemble NP_zAT . Ainsi, les interfaces gardent leurs surfaces initiales au cours de la simulation et seule la taille de la boîte de simulation peut changer selon z . Les simulations sont également réalisées en Monte Carlo, ce qui permet de comparer les résultats obtenus en interface explicite à des valeurs obtenues dans l'ensemble de Gibbs.

Les systèmes initiaux en interface explicite sont construits en plaçant les molécules d'alcane dans la zone centrale de la boîte de simulation. Un biais configurationnel [40] évite alors les collisions entre les chaînes d'alcane. Les molécules de gaz acides sont placées sur les noeuds d'un réseau cubique dans le reste de la boîte. Ainsi, les deux espèces ne sont pas mélangées au début de la simulation. Les longueurs de boîte initiales sont de 35 Å selon les axes x et y et de 160 Å selon l'axe z . Les dimensions choisies respectent les critères définis par Biscay *et al.* [97] afin d'éviter l'apparition d'effets de taille. Le nombre de molécules placées dans chaque phase est calculé à partir des densités des phases pures dans les conditions de la simulation. A titre indicatif, environ 1000 molécules de chaque espèce sont ainsi utilisées pour le mélange CO_2 / n -butane à 7 MPa.

Les systèmes initiaux dans l'ensemble de Gibbs sont des boîtes cubiques qui contiennent le même nombre de molécules que les deux phases des systèmes en interface explicite.

EPM2 CO ₂ [130]			
	σ (Å)	ϵ/k_B (K)	q (e)
C	2,757	28,129	+0,6512
O	3,033	80,507	-0,3256
C=O distance (Å)			1,149
O=C=O angle (deg)			180
H ₂ S [131]			
	σ (Å)	ϵ/k_B (K)	q (e)
S	3,73	250	0,40
H	0	0	0,25
M	0	0	-0,90
SH distance (Å)			1,340
H-S-H angle (deg)			92
SM distance (Å)			0,1862
modèle alcane AUA-4 [63]			
	σ (Å)	ϵ/k_B (K)	δ (Å)
CH ₂	3,461	86,29	0,384
CH ₃	3,607	120,15	0,216
C-C distance (Å)			1,535
Angle	C-CH ₂ -C	θ_0 (deg)	114
		k_B (K)	74900
Torsion	C-CH ₂ -CH ₂ -C	a_0 (K)	1001,35
		a_1 (K)	2129,52
		a_2 (K)	-303,06
		a_3 (K)	-3612,27
		a_4 (K)	2226,71
		a_5 (K)	1965,93
		a_6 (K)	-4489,34
		a_7 (K)	-1736,22
		a_8 (K)	2817,37

Tableau 4.9 – Modèles utilisés avec les paramètres des potentiels d'interaction. Le centre de force M du sulfure d'hydrogène est une charge ponctuelle.

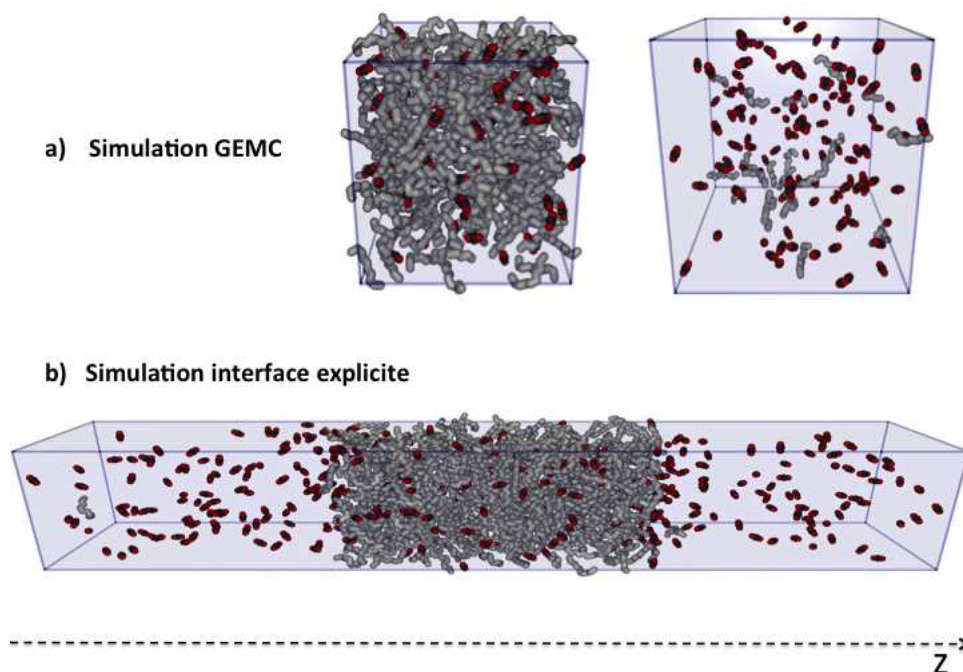


Figure 4.21 – Exemple de boîtes de simulation équilibrées pour un mélange CO_2 / n-décane à 344 K et 3 MPa.

Une des particularités des mélanges étudiés est que le gaz acide est très soluble dans les phases d'alcane. Ainsi, à l'équilibre, de nombreuses molécules de gaz seront présentes dans la phase liquide riche en alcane (figure 4.21). Faire migrer des molécules de gaz d'une phase à l'autre nécessite un grand nombre de pas de Monte Carlo, beaucoup plus important que dans le cas des équilibres de corps purs. Dans l'ensemble de Gibbs, les transferts de molécules (insertion / destruction) seront difficilement réalisés en raison de la forte densité de la phase liquide. En interface explicite, le travail est encore plus long car les molécules de gaz doivent traverser l'interface et se frayer un chemin pas à pas vers la phase liquide afin de la parcourir. De plus, le fait que le volume de la ou des boîtes puisse changer augmente la durée d'équilibration. L'équilibration de ces systèmes dans l'ensemble de Gibbs et en interface explicite nécessite par conséquent au moins 600000 cycles. La phase d'acquisition en nécessite au moins le même nombre.

Les mouvements Monte Carlo utilisés dans cette étude sont plus nombreux que dans l'étude précédente puisque les alcanes flexibles nécessitent des mouvements

spécifiques pour leur relaxation interne. En plus des mouvements de translation, de rotation, de changement de volume et des mouvements de transfert de molécules, des mouvements de recroissance et de flip [40, 41] sont nécessaires pour ces simulations. Les différents mouvements utilisés ainsi que leurs probabilités sont répertoriés dans le tableau 4.10.

Mouvement	CO ₂ et H ₂ S		Alcanes	
	IE	GEMC	IE	GEMC
Translation	0,5	0,35	0,3	0,2
Rotation	0,495	0,345	0,3	0,2
Chgt Volume	0,005	0,005	0,005	0,005
Transfert		0,3		0,3
Flip			0,2	0,15
Recroissance			0,195	0,145

Tableau 4.10 — *Mouvements de Monte Carlo et leurs probabilités pour chaque type de simulation. Les sigles IE et GEMC désignent respectivement les simulations réalisées en interface explicite et celles réalisées dans l'ensemble de Gibbs.*

2.3 Prédictions des équilibres de phase

Des systèmes binaires CO₂ / *n*-butane ont été simulés à 344 K et à des pressions allant de 3 à 7 MPa. Les rares mesures expérimentales disponibles dans la littérature sont celles de Hsu [125].

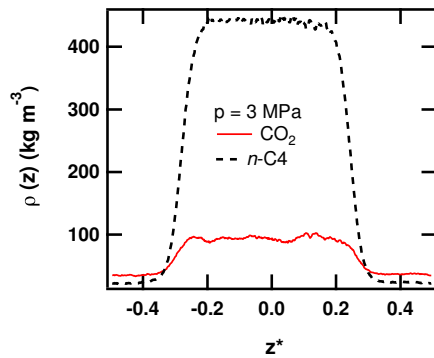


Figure 4.22 — *Profil de masses volumiques partielles pour le mélange CO₂ / *n*-butane à 344 K et 3 MPa.*

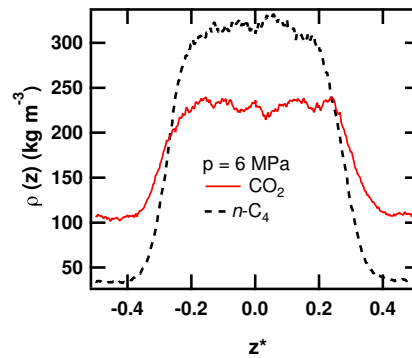


Figure 4.23 — *Profil de masses volumiques partielles pour le mélange CO₂ / *n*-butane à 344 K et 6 MPa.*

Les figures 4.22 et 4.23 présentent les profils de masses volumiques partielles selon

l'axe z des systèmes simulés en interface explicite à 3 et 6 MPa. z^* est la coordonnée réduite selon l'axe z telle que $z^* = z/L_z$. Le CO_2 s'est solubilisé dans la phase liquide. A plus forte pression, une quantité plus importante de gaz acide s'absorbe dans la phase riche en alcane et quelques molécules d'alcane se vaporisent et sont présentes dans la phase gazeuse. Les deux phases présentent des profils assez stables de masse volumique, ce qui est un bon indicateur de la qualité des simulations réalisées.

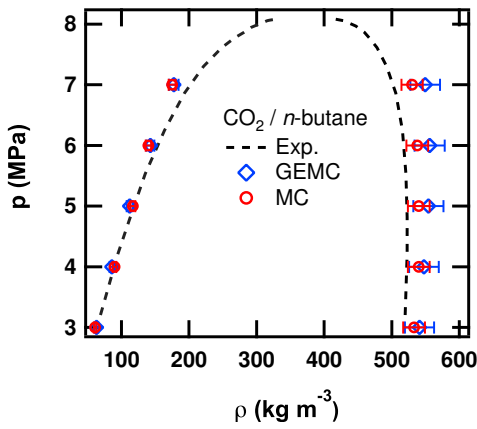


Figure 4.24 – Enveloppes de pression - densité du mélange CO_2 / n -butane à 344 K obtenues par simulation et expérimentalement.

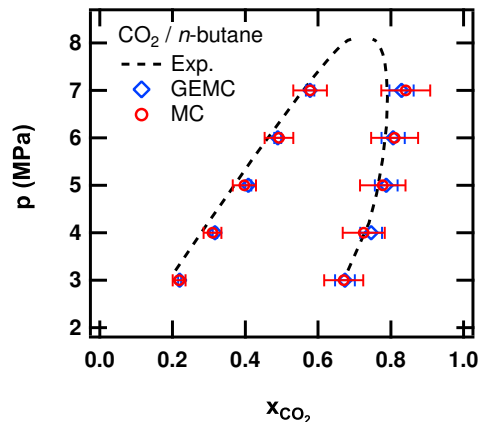


Figure 4.25 – Enveloppes de pression - composition du mélange CO_2 / n -butane à 344 K obtenues par simulation et expérimentalement.

Les profils de masses volumiques obtenus permettent de tracer des enveloppes de pression - densité et de pression - composition des mélanges. Celles-ci sont comparées à celles de la littérature sur la figure 4.24. Les masses volumiques des phases gazeuses sont bien prédites et donnent des résultats similaires en interface explicite ou en ensemble de Gibbs (écarts de 6 % par rapport l'expérience). Concernant les phases liquides, les simulations en interface explicite sont plus proches, avec une surestimation de 4 % seulement au lieu de 6 % pour celles en ensemble de Gibbs. Cet écart est plus important à haute pression qu'à basse pression. Le diagramme pression-composition présenté sur la figure 4.25 montre un bon accord entre les compositions des deux phases prédites et celles de la littérature (écarts de moins de 10 % quelle que soit la méthode de simulation).

Des simulations d'équilibres liquide/gaz CO_2 / n -décane ont été réalisées à des pressions allant de 1 à 11 MPa et à 344 K. Des données expérimentales ont été

publiées pour ces mélanges dans ces conditions par Nagarajan [126] et Shaver [127]. Une étude a même été réalisée en dynamique moléculaire par Müller en 2009 [132]. Dans ces travaux, ce dernier n'utilise pas le même modèle pour le décane que celui qui a été choisi pour cette étude. En effet, le potentiel AUA-4 a été utilisé dans ces travaux alors que Müller utilise le modèle NERD [70].

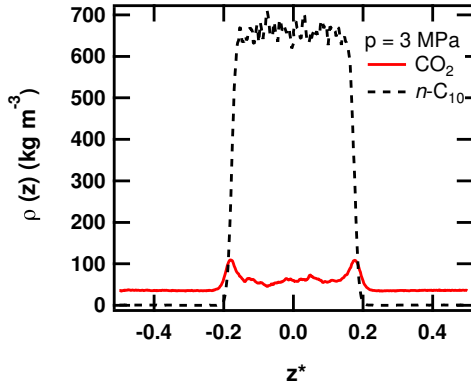


Figure 4.26 – Profils de masses volumiques partielles pour le mélange CO₂ / n-décane à 344 K et 3 MPa.

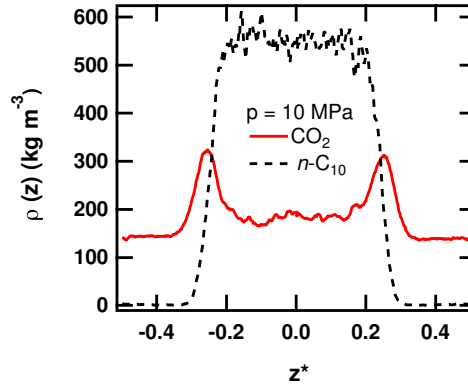


Figure 4.27 – Profils de masses volumiques partielles pour le mélange CO₂ / n-décane à 344 K et 10 MPa.

Les figures 4.26 et 4.27 présentent les profils de masses volumiques partielles selon l'axe z des systèmes simulés en interface explicite à 3 et 10 MPa. Comme pour les mélanges précédents, les profils sont stables dans les deux phases. Cependant, les profils du CO₂ à l'interface avec la phase liquide riche en alcane présentent un pic d'adsorption aux deux pressions présentées. Ce pic de sur-densité à l'interface a déjà été observé auparavant pour des mélanges eau-gaz acides [31], ou eau-méthane [30].

La forme spécifique de ces profils fait qu'il est impossible d'utiliser la traditionnelle optimisation de tangente hyperbolique pour prédire les masses volumiques des deux phases. Ainsi, ce sont de simples moyennes qui ont été réalisées sur les deux phases, en dehors des zones impactées par les pics d'adsorption. Les diagrammes pression - densité et pression - composition obtenus sont présentés sur les figures 4.28 et 4.29. Les simulations dans l'ensemble de Gibbs et en interface explicite donnent des résultats similaires concernant les masses volumiques. Les valeurs obtenues sont plus proches de l'expérience que celles obtenues par Müller [132] en dynamique mo-

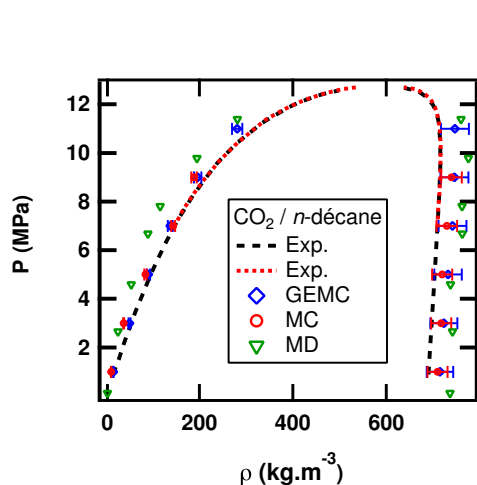


Figure 4.28 – Enveloppes de pression - densité du mélange CO_2 / n -décane à 344 K obtenues par simulation et expérimentalement. Les valeurs notées MD sont les résultats de Müller obtenus par dynamique moléculaire.

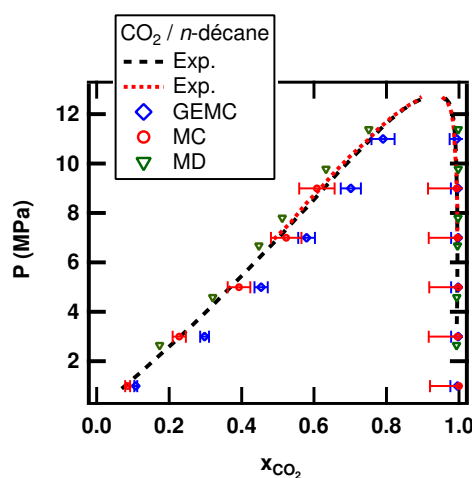


Figure 4.29 – Enveloppes de pression - composition du mélange CO_2 / n -décane à 344 K obtenues par simulation et expérimentalement. Les valeurs notées MD sont les résultats de Müller obtenus par dynamique moléculaire.

léculaire avec le potentiel NERD (écarts de moins de 4 % pour la phase liquide, et 20 % pour la phase gazeuse).

Les enveloppes de pression - composition obtenues diffèrent selon la méthode employée. Les simulations en interface explicite donnent de très bons résultats (écarts de 5 % pour la phase liquide, et 3 % pour la phase gazeuse presque uniquement composée de CO_2). Les simulations réalisées dans l'ensemble de Gibbs surestiment de 20 % la fraction molaire de CO_2 dans la phase liquide alors que les simulations en interface explicite sont très proches de l'expérience.

Les simulations d'équilibre H_2S / n -pentane ont été réalisées sur l'intervalle de pression 1-3,5 MPa et à 344 K. Des valeurs expérimentales de masse volumique et de composition dans les mêmes conditions ont été publiées par Reamer en 1953 [128]. Aucune donnée de tension interfaciale n'existe dans la littérature pour ces mélanges. Il s'agit donc de simulations totalement prédictives.

Les profils de masse volumique partielles à 1 et 3 MPa présentés sur les figures 4.30 et 4.31 montrent des profils plats pour les deux phases. Aucun pic d'adsorption n'est observé pour ce mélange quelle que soit la pression. La raison pour laquelle

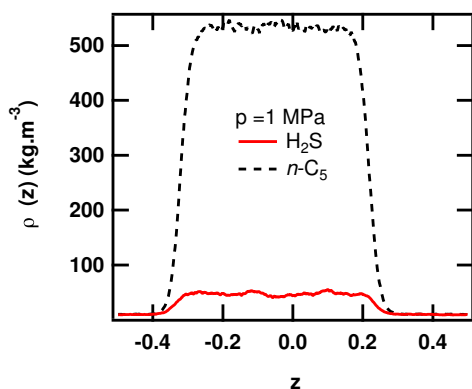


Figure 4.30 – Profils des masses volumiques partielles pour le mélange H₂S / n-pentane à 344 K et 1 MPa.

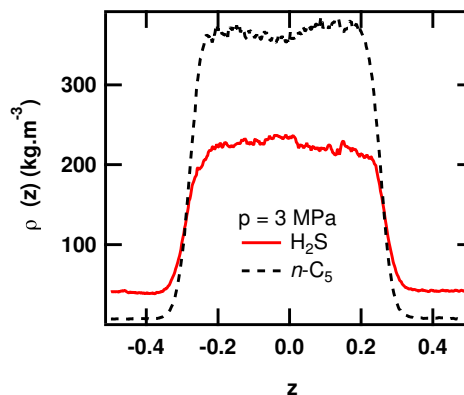


Figure 4.31 – Profils des masses volumiques partielles pour le mélange H₂S / n-pentane à 344 K et 3 MPa.

des pics sont observés pour les systèmes CO₂ / *n*-décane et pas dans les deux autres types de mélange (CO₂ / *n*-butane et H₂S / *n*-pentane) semble liée à la longueur de chaîne de l'alcane étudié. Il existe peu d'observations expérimentales pour valider cette effet de taille, mais il semble que les alcanes les plus longs favoriseraient la formation de ces pics d'adsorption à l'interface.

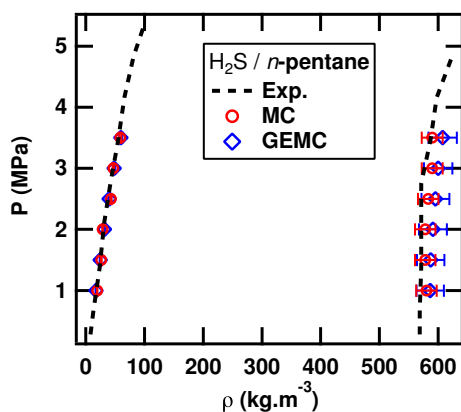


Figure 4.32 – Envelopes de pression - densité du mélange H₂S / n-pentane à 344 K obtenues par simulation et expérimentalement [128].

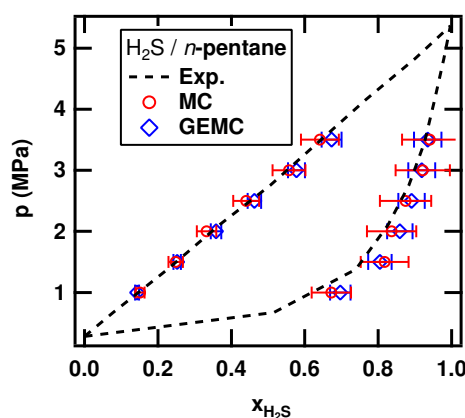


Figure 4.33 – Envelopes de pression - composition du mélange H₂S / n-pentane à 344 K obtenues par simulation et expérimentalement [128].

Les enveloppes de pression - densité et de pression - composition des systèmes H₂S / *n*-pentane sont présentées sur les figures 4.32 et 4.33. Les masses volumiques

des phases gazeuses sont très bien prédites par les deux types de simulation (écart de 3 % avec l'expérience), alors que celles des phases liquides sont légèrement sur-estimées pour les simulations dans l'ensemble de Gibbs (écart de 7 %).

Concernant les compositions, il y a un très bon accord entre les valeurs simulées et la littérature puisque les écarts avec les valeurs de la littérature sont en moyenne de 4 %.

2.4 Prédiction des tensions interfaciales

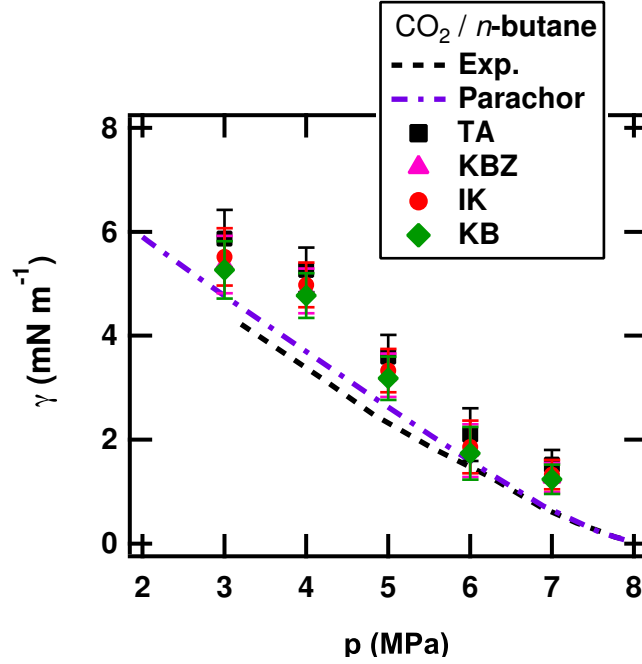


Figure 4.34 – Tensions interfaciales obtenues pour les mélanges CO_2 / n -butane à 344 K en fonction de la pression.

Les valeurs de tension interfaciale obtenues par simulation moléculaire pour le système CO_2 / n -butane sont présentées et confrontées aux valeurs expérimentales dans le tableau 4.11 et la figure 4.34. Tout d'abord, les valeurs de tension interfaciale sont faibles pour ces mélanges (inférieures à 6 mN.m^{-1}). Pour donner un ordre de grandeur, la précision des valeurs de tensions interfaciales prédites par simulation moléculaire peut difficilement être inférieure à quelques mN.m^{-1} . Sur l'intervalle de pression étudié, la tension interfaciale expérimentale décroît de 85 % de sa valeur

Chapitre 4. Etude de systèmes multi-constituants en équilibre liquide / gaz

CO ₂ / <i>n</i> -butane										
P	γ_{KB}		γ_{IK}		γ_{TA}		γ_{KBZ}		$\langle \gamma \rangle$	$\gamma_{exp.}$
	γ_{LRC}	γ	γ_{LRC}	γ	γ_{LRC}	γ	γ_{LRC}	γ		
3	0,6 ₁	5,3 ₅	0,9 ₁	5,5 ₅	0,6 ₁	5,9 ₅	0,7 ₁	5,4 ₅	5,5 ₅	4,4
4	0,5 ₁	4,8 ₄	0,7 ₁	5,0 ₄	0,5 ₁	5,3 ₄	0,6 ₁	4,9 ₄	5,0 ₄	3,4
5	0,4 ₁	3,2 ₄	0,5 ₁	3,3 ₄	0,4 ₁	3,6 ₄	0,5 ₁	3,2 ₄	3,3 ₄	2,3
6	0,3 ₁	1,7 ₅	0,4 ₁	1,9 ₅	0,3 ₁	2,1 ₅	0,4 ₁	1,8 ₅	1,9 ₅	1,4
7	0,2 ₁	1,2 ₃	0,3 ₁	1,3 ₃	0,2 ₁	1,52 ₃	0,3 ₁	1,3 ₃	1,3 ₃	0,6

Tableau 4.11 – Valeurs de tension interfaciale obtenues pour les mélanges CO₂ / *n*-butane à 344 K en fonction de la pression en MPa. Les tensions interfaciales sont données en $mN.m^{-1}$.

initiale. Une décroissance de 75 % est obtenue par simulation moléculaire. L'écart entre les valeurs obtenues et les valeurs expérimentales est moins important à forte pression.

En plus des données expérimentales, les valeurs de tension interfaciale obtenues par simulation sont également comparées aux valeurs obtenues par la méthode du Parachor (formule applicable aux mélanges [15]). Les valeurs de masse volumique et de composition utilisées pour calculer les tensions interfaciales par cette méthode sont extraites de la littérature [125]. Les tensions interfaciales calculées par la méthode du Parachor surestiment très légèrement les valeurs expérimentales comme en simulation moléculaire. Cependant, la méthode du parachor nécessite de connaître les valeurs de masse volumique et de composition des mélanges alors que la simulation moléculaire est prédictive pour ces grandeurs.

Pour tenter de comprendre pourquoi les masses volumiques et les tensions interfaciales sont légèrement surestimées par simulation moléculaire pour ces mélanges CO₂ / *n*-butane, des simulations d'équilibres liquide / vapeur de butane en corps pur avec le modèle AUA-4 ont été réalisées. En effet, il faut examiner les performances des modèles choisis pour les corps purs. Le modèle choisi pour le CO₂ a déjà été testé, et donne de bons résultats sur les équilibres liquide / vapeur de corps purs. A l'inverse, le potentiel AUA-4 n'a pas encore été testé pour la prédiction des tensions interfaciales du butane.

Les figures 4.35 et 4.36 présentent les enveloppes de phase et les tensions interfaciales obtenues par simulation avec le modèle AUA-4 pour le butane. Les valeurs

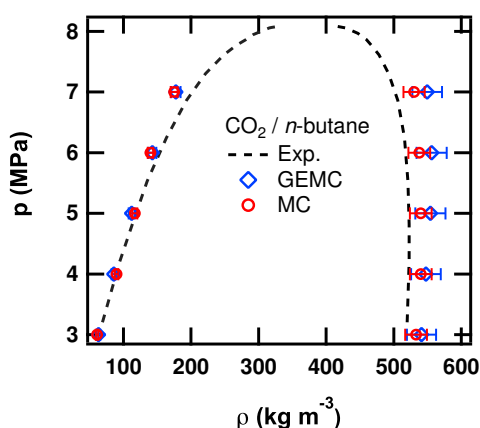


Figure 4.35 – Enveloppes de phases du butane obtenues par simulation et expérimentalement [118].

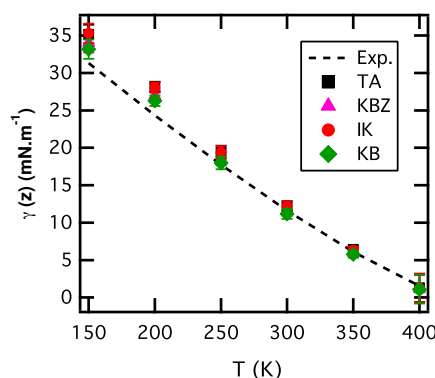


Figure 4.36 – Valeurs de tension interfaciale du butane en équilibre liquide / vapeur obtenues par simulation et expérimentalement [118].

obtenues sont en accord avec les données de la littérature [118]. Concernant les tensions interfaciales, une légère surestimation de celles-ci peut être observée à faible température. Cependant, l'accord entre les valeurs prédites et les valeurs de la littérature est très satisfaisant aux alentours de 350 K. Ainsi, le choix du modèle AUA-4 pour le butane ne peut pas expliquer la surestimation des tensions interfaciales observée pour les mélanges CO_2 / n -butane.

Les modèles pour les deux espèces ne sont donc vraisemblablement pas responsables de la surestimation des masses volumiques de la phase liquide et des tensions interfaciales observées par simulation moléculaire. Cependant, une autre hypothèse peut être émise. Pour calculer les interactions entre les molécules de gaz et d'alcane, des termes croisés sont calculés. Les modèles n'étant pas paramétrés initialement pour fonctionner ensemble, des lois de mélange classiques sont choisies : celles de Lorentz-Berthelot. Or, d'autres lois existent. Des études ont montré que ces règles de mélange pouvaient avoir un impact non négligeable sur certaines propriétés de mélange [133]. Pour obtenir de meilleurs résultats, il faudrait donc tester ces autres règles, ou optimiser les termes de mélange sur les données expérimentales de mélange.

Les valeurs de tension interfaciale obtenues pour les mélanges CO_2 / n -décane sont récapitulées dans le tableau 4.12 et la figure 4.37. Les valeurs obtenues surestiment les valeurs expérimentales à basse pression (écart d'environ 15 %). A haute pression, les simulations sont en accord avec la littérature (écart de 7-8 %). En

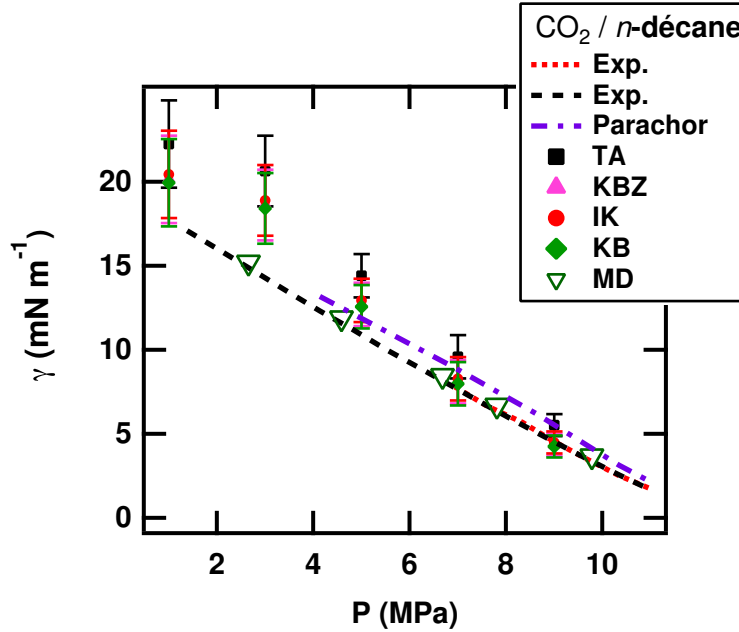


Figure 4.37 – Tensions interfaciales obtenues pour le mélange CO_2 / n -décane à 344 K en fonction de la pression. Les valeurs notées MD sont les résultats de Müller obtenus par dynamique moléculaire.

CO_2 / n -décane										
P	γ_{KB}		γ_{IK}		γ_{TA}		γ_{KBZ}		$\langle \gamma \rangle$	$\gamma_{\text{exp.}}$
	γ_{LRC}	γ	γ_{LRC}	γ	γ_{LRC}	γ	γ_{LRC}	γ		
1	1, 3 ₁	19, 9 ₂₆	1, 8 ₁	20, 4 ₂₆	1, 2 ₁	22, 2 ₂₆	1, 5 ₁	20, 1 ₂₆	20, 6 ₂₆	18, 1
3	1, 2 ₁	18, 4 ₂₁	1, 7 ₁	18, 9 ₂₁	1, 2 ₁	20, 7 ₂₁	1, 4 ₁	18, 6 ₂₁	19, 1 ₂₁	15, 5
5	1, 0 ₁	12, 6 ₁₃	1, 3 ₁	12, 9 ₁₃	0, 9 ₁	14, 4 ₁₃	1, 1 ₁	12, 7 ₁₃	13, 1 ₁₃	12, 7
7	0, 8 ₁	8, 0 ₁₃	1, 1 ₁	8, 3 ₁₃	0, 8 ₁	9, 6 ₁₃	0, 9 ₁	8, 1 ₁₃	8, 5 ₁₃	9, 7
9	0, 6 ₁	4, 3 ₇	0, 9 ₁	4, 5 ₇	0, 6 ₁	5, 5 ₇	0, 7 ₁	4, 3 ₇	4, 6 ₇	6, 4

Tableau 4.12 – Valeurs de tensions interfaciales obtenues pour les mélanges CO_2 / n -décane à 344 K en fonction de la pression en MPa. Les tensions interfaciales sont données en mN.m^{-1} .

dynamique moléculaire, Müller [132] prédit avec un autre potentiel des valeurs de tension interfaciale très proches des valeurs expérimentales malgré des prédictions de masses volumiques peu satisfaisantes. La qualité des prédictions de tension interfaciale semble donc très dépendante des potentiels et des lois de mélange utilisées. Les valeurs obtenues par la méthode du Parachor à partir des compositions et masses volumiques expérimentales surestiment quant à elles légèrement les valeurs expérimentales de tension interfaciale quelle que soit la pression (surestimation de 1 à 5 %).

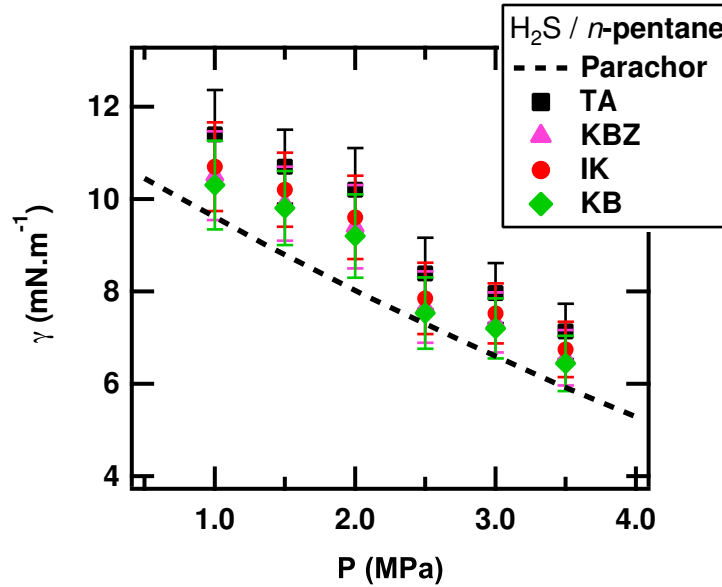


Figure 4.38 – Tensions interfaciales obtenues pour le mélange H_2S / n -pentane à 344 K en fonction de la pression.

$\text{H}_2\text{S} / n\text{-pentane}$										
P	γ_{KB}		γ_{IK}		γ_{TA}		γ_{KBZ}		$\langle \gamma \rangle$	$\gamma_{\text{exp.}}$
	γ_{LRC}	γ	γ_{LRC}	γ	γ_{LRC}	γ	γ_{LRC}	γ		
1,0	1,0 ₁	10,3 ₁₀	1,4 ₁	10,7 ₁₀	1,0 ₁	11,4 ₁₀	1,2 ₁	10,5 ₁₀	10,7 ₁₀	9,5
1,5	0,9 ₁	9,8 ₈	1,4 ₁	10,2 ₈	0,9 ₁	10,7 ₈	1,1 ₁	9,9 ₈	10,1 ₈	8,8
2,0	0,9 ₁	9,2 ₉	1,3 ₁	9,6 ₉	0,9 ₁	10,2 ₉	1,1 ₁	9,4 ₉	9,6 ₉	8,1
2,5	0,8 ₁	7,5 ₈	1,2 ₁	7,9 ₈	0,8 ₁	8,4 ₈	1,0 ₁	7,7 ₈	7,9 ₈	7,3
3,0	0,8 ₁	7,2 ₇	1,1 ₁	7,5 ₇	0,8 ₁	8,0 ₇	1,0 ₁	7,3 ₇	7,5 ₇	6,6
3,5	0,8 ₁	6,4 ₆	1,0 ₁	6,7 ₆	0,8 ₁	7,1 ₆	0,9 ₁	6,7 ₆	6,7 ₆	5,9

Tableau 4.13 – Valeurs de tension interfaciale obtenues pour le mélange H_2S / n -pentane à 344 K en fonction de la pression en MPa. Les tensions interfaciales sont données en mN.m^{-1} .

Les valeurs de tension interfaciale obtenues pour les mélanges $\text{H}_2\text{S} / n$ -pentane sont présentées dans tableau 4.13 et la figure 4.38 ne peuvent être comparées à aucune valeur de la littérature. La simulation moléculaire prédit une diminution de 38 % de la tension interfaciale avec la pression sur l'intervalle 1 - 3,5 MPa pour ce type de mélange. Les valeurs obtenues par la méthode du Parachor sont un peu plus faibles que celles obtenues par simulation moléculaire (écart de 12 %). La différence de résultat peut s'expliquer par le fait que la simulation moléculaire conduit à des valeurs de masse volumique de la phase liquide légèrement surestimées. En effet, une

surestimation des densité des phases liquide conduit souvent à une surestimation des tensions interfaciales.

2.5 Conclusions

Ces simulations d'équilibre binaire alcane / gaz acide ont permis de montrer l'efficacité des techniques de simulation moléculaire pour prédire la tension interfaciale à partir de simples potentiels d'interaction. En plus de générer des valeurs de masse volumique, de fraction molaire de mélange et de tension interfaciale, ces techniques ont permis d'observer des phénomènes d'adsorption déjà décrits dans la littérature pour ces mélanges. Cette étude a permis de voir un lien entre la taille des hydrocarbures étudiés et la présence de ces pics d'adsorption. Les résultats des prédictions de tension interfaciale sont quantitatives : la décroissance de la tension interfaciale avec la pression reproduit bien les valeurs expérimentales de la littérature. Les valeurs obtenues sont proches des valeurs expérimentales, même si elles semblent beaucoup dépendre des potentiels utilisés mais aussi des lois de mélanges pour les paramètres croisés. Cette étude ouvre donc la voie vers d'autres mélanges plus complexes à plus de deux composants.

3 Systèmes ternaires eau / mélanges de gaz : H_2O / $\text{N}_2 + \text{CH}_4$

Après avoir traité des systèmes binaires associant une phase liquide et une phase gazeuse pure, il est intéressant de voir si les méthodes de simulation moléculaire permettent de prédire des valeurs de tension interfaciale pour des systèmes à trois constituants. Dans cette étude, ce sont donc des systèmes ternaires qui sont étudiés, contenant une phase gazeuse composée de deux espèces, le diazote et le méthane, et d'une phase liquide composée d'eau. Ce sont au total vingt systèmes qui sont simulés, à diverses pressions et compositions en gaz.

Le système H_2O / $\text{N}_2 + \text{CH}_4$ est particulièrement intéressant car la tension interfaciale de ce mélange ne décroît que très faiblement avec la pression, et les tensions interfaciales eau / méthane et eau / azote ne sont pas très éloignées pour une même pression. Pour ces systèmes, des mesures expérimentales ont été effectuées par Yan en 2001 [134].

Ainsi, l'objectif est de trouver une méthodologie appropriée pour l'étude de ces systèmes, et de voir si la simulation moléculaire est capable de prédire les décroissances des tensions interfaciales avec la pression et la composition du gaz malgré le faible effet de ces dernières pour ces mélanges.

3.1 Modèles

Les modèles utilisés pour cette étude sont des modèles rigides. Le modèle TIP4P/2005 d'Abascal a été choisi pour modéliser l'eau [135]. La capacité de ce modèle à reproduire de manière très satisfaisante les tensions interfaciales de l'eau pure dans de nombreuses conditions de température et de pression a déjà été montrée dans la littérature [104]. La figure 4.39 donne une représentation schématique du modèle TIP4P/2005.

Un modèle de sphère de Lennard-Jones, dont les paramètres ont été optimisés par Möller, a été choisi pour modéliser le méthane [136]. Ce modèle a déjà été testé et validé sur des interfaces liquide / vapeur de méthane et sur des interfaces eau

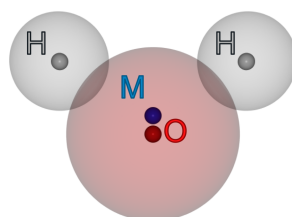


Figure 4.39 – Représentation du modèle TIP4P/2005 avec ses 4 centres de force.

/ méthane dans des conditions de température et pression différentes (Equilibre liquide / vapeur : 120-170 K [83] et mélanges : 373 K, 1-50MPa [30]).

Enfin, le diazote est modélisé par le modèle de Delhommelle [114] déjà utilisé pour l'étude des équilibres liquide-vapeur de corps purs de 70 à 130 K dans ce même chapitre. Les paramètres d'interaction de ces différents modèles sont récapitulés dans le tableau 4.14.

Atoms	σ (Å)	ϵ/k_B (K)	Charge (e)
modèle H ₂ O TIP4P/2005 [135]			
O	3,1589	93,2	0
H	0	0	0,5564
M	0	0	-1,1128
distance OH / (Å)			0,9572
angle H-O-H / (deg)			104,52
distance OM / (Å)			0,1546
modèle CH ₄ [136]			
CH ₄	3,7327	149,92	0
modèle N ₂ [114]			
N	3,3	36	-0,5075
M	0	0	1,015
distance N-M / (Å)	0,549	0	
angle N-M-N / (deg)	180,0	0	

Tableau 4.14 – Paramètres d'interaction des trois modèles choisis pour modéliser l'eau, le méthane et le diazote.

3.2 Méthodologie

Compte tenu de l'efficacité de l'approche testée dans l'étude précédente pour les systèmes binaires, le choix initial a donc été initialement d'employer la même méthodologie pour les systèmes ternaires. Ainsi, des simulations de type Monte Carlo dans l'ensemble statistique NP_zAT ont été réalisées sur vingt systèmes ternaires en interface explicite. Cependant, les résultats ont rapidement montré que cette approche n'était pas suffisante. Une seconde étape par simulation de type dynamique moléculaire a donc été nécessaire pour traiter ces systèmes. Dans les parties suivantes qui détaillent les résultats de cette étude, les résultats des simulations issus de l'unique phase de Monte Carlo sont également présentés afin de mieux comprendre pourquoi cette approche n'était pas suffisante.

La première phase de simulation de type Monte Carlo effectuée sur chaque système simulé consiste à réaliser 800000 cycles de simulation pour équilibrer le système et acquérir 20000 configurations. Les molécules étant toutes rigides, les mouvements de Monte Carlo possible ont été la rotation, la translation et des changements de volume selon l'axe z d'hétérogénéité. Les probabilités respectives de ces mouvements sont 0,448, 0,547 et 0,005. Le rayon de coupure utilisé est toujours de 12 Å.

La phase de dynamique moléculaire qui a suivi a été effectuée dans l'ensemble statistique NVT grâce au programme DL_POLY [137], en prenant comme point de départ la configuration finale de la simulation Monte Carlo pour chaque système. Le thermostat de Nosé-Hoover est utilisé pour fixer la température du système. Le rayon de coupure reste fixé à 12 Å. Le pas de temps est fixé à 2 fs. Ce sont au total 3 ns d'équilibration et 2 ns d'acquisition qui sont effectuées, et permettent ainsi de stocker 20000 nouvelles configurations sur lesquelles sont calculées les masses volumiques et les tensions interfaciales de chacun des systèmes.

Les compositions molaires de gaz étudiées sont :

- 100 % N_2 + 0 % CH_4
- 75 % N_2 + 25 % CH_4
- 50 % N_2 + 50 % CH_4
- 25 % N_2 + 75 % CH_4
- 0 % N_2 + 100 % CH_4

Pour chaque composition, quatre pressions sont étudiées : 1, 10, 20 et enfin 30 MPa, formant ainsi les vingt systèmes à 298,15 K de cette étude. Les systèmes initiaux sont générés en plaçant, au centre des boîtes de simulation, 2150 molécules d'eau. Les boîtes de simulation ont des dimensions initiales de 35 par 35 par 157,5 Å. Le nombre de molécules de méthane et de diazote dans la phase gazeuse peut varier jusqu'à un millier de molécule à haute pression. Ces molécules sont placées dans l'espace libre de part et d'autre de la phase liquide. Une illustration d'un système équilibré est présentée sur la figure 4.40.

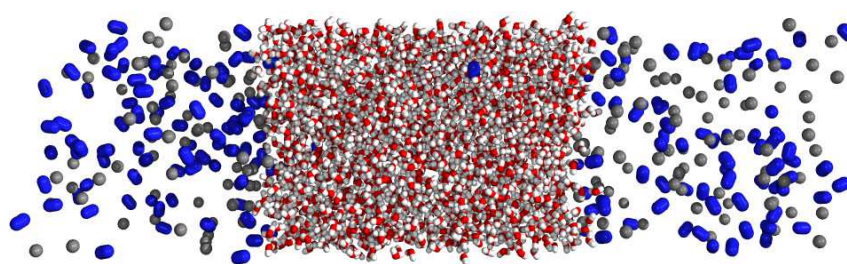


Figure 4.40 – Exemple de système obtenu par simulation moléculaire de Monte Carlo. Système H_2O / 50 % N_2 + 50 % CH_4 à 10 MPa.

3.3 Prédiction des masses volumiques

La figure 4.41 présente les profils de masses volumiques partielles pour les trois espèces présentes dans le système H_2O / 75 % CH_4 + 25 % N_2 à 20 MPa. Les profils obtenus sont assez stables dans la phase gazeuse. Le méthane présente un léger pic d'adsorption à l'interface avec la phase liquide. Au sein de la phase liquide, les profils sont nettement moins stables : le profil de masse volumique partielle de l'eau est légèrement bruité, alors que les profils concernant les molécules de gaz dissoutes présentent des oscillations importantes.

Les 800000 cycles de simulation ont effectivement permis au volume du système de converger, mais aussi de solubiliser des molécules de diazote et de méthane. Cependant, il semble que cette phase de simulation Monte Carlo n'ait pas permis de suffisamment équilibrer le système malgré un nombre de pas de simulation conséquent.

4.3 Systèmes ternaires eau / mélanges de gaz : H_2O / N_2 + CH_4

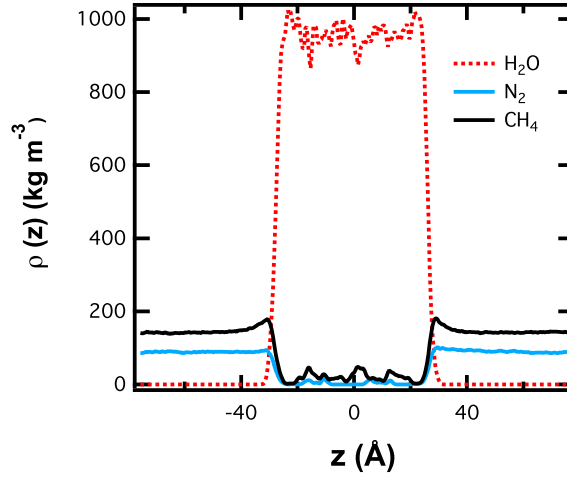


Figure 4.41 – Profils des masses volumiques partielles pour le mélange H_2O / 75 % CH_4 + 25 % N_2 à 20 MPa et 298,15 K.

Dans la littérature, de tels systèmes ternaires ont déjà été étudiés expérimentalement par Yan [134] en 2001. Dans ces travaux, seules les différences entre les masses volumiques totales des deux phases sont fournies. Dans la figure 4.42, ces valeurs expérimentales sont comparées aux résultats issus des simulations Monte Carlo. Ces dernières sont calculées en faisant les moyennes de la somme des profils des masses volumiques dans chaque phase, là où les profils sont les plus stables (pour ne pas prendre en compte les pics d'adsorption et la zone interfaciale).

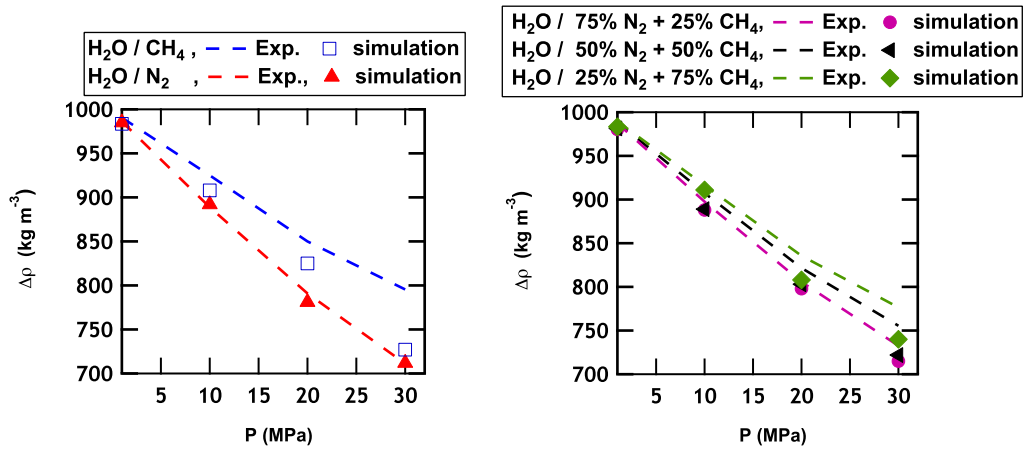


Figure 4.42 – Comparaison des différences entre les masses volumiques de la phase liquide et de la phase gazeuse obtenues par simulation et expérimentalement.

Les différences de masse volumique $\Delta\rho$ entre les deux phases sont globalement bien respectées malgré des profils de masse volumique pas suffisamment stabilisés dans les phases liquides. La décroissance de $\Delta\rho$ avec la pression en gaz est bien reproduite. Cependant, les valeurs obtenues pour les mélanges contenant beaucoup de méthane sous-estiment légèrement les valeurs expérimentales (écarts d'environ 5 %).

La phase de dynamique moléculaire qui a suivi la phase de simulation de type Monte Carlo a permis d'améliorer la stabilité des profils de masse volumique. Les profils de masses volumiques partielles obtenus pour les systèmes binaires $\text{H}_2\text{O} / \text{N}_2$ et $\text{H}_2\text{O} / \text{CH}_4$ purs à la fin de la phase de dynamique moléculaire sont présentés sur la figure 4.43. Le premier point marquant est la stabilité de ces profils, même au sein de la phase liquide, par rapport aux profils issus des simulations de type Monte Carlo.

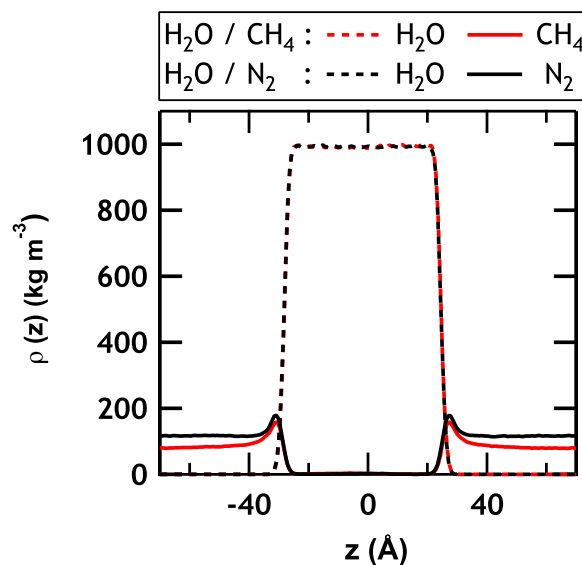


Figure 4.43 – Profils de masses volumiques partielles pour les mélanges binaires $\text{H}_2\text{O} / \text{CH}_4$ et $\text{H}_2\text{O} / \text{N}_2$ à 10 MPa et 298,15 K.

Les profils de masses volumiques des deux gaz montrent un pic d'adsorption à l'interface, conformément aux résultats publiés dans la littérature [30, 31, 129, 132, 138, 139]. La solubilité de ces derniers est presque négligeable dans la phase aqueuse, conformément aux faibles valeurs de solubilité expérimentales.

4.3 Systèmes ternaires eau / mélanges de gaz : H_2O / N_2 + CH_4

La première partie de la figure 4.44 compare les profils de masses volumiques partielles dans les mélanges binaires H_2O / N_2 , H_2O / CH_4 avec ceux du mélange ternaire H_2O / 50 % CH_4 + 50 % N_2 . Dans le cas du mélange équimolaire 50 % CH_4 + 50 % N_2 , les pics d'adsorption sont légèrement plus proches de l'interface que dans le cas des systèmes binaires. La seconde partie de cette même figure présente les profils de masses volumiques partielles pour les deux autres types de mélanges à la même pression de 10 MPa (H_2O / 25 % CH_4 + 75 % N_2 et H_2O / 75 % CH_4 + 25 % N_2). Il semble que ces différents mélanges n'aient pas un comportement très différent à l'interface, ce qui expliquerait probablement les faibles différences entre les valeurs de tensions interfaciales expérimentales entre ces mélanges.

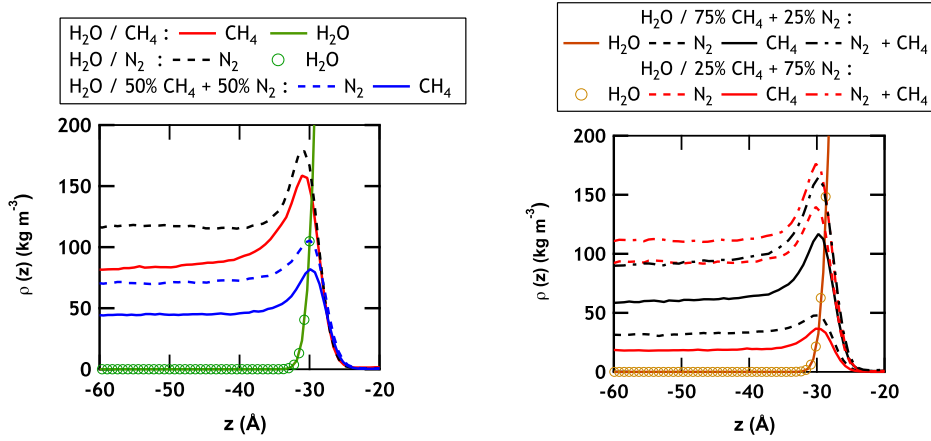


Figure 4.44 – Profils de masses volumiques partielles pour les mélanges binaires et ternaires à 298,15 K (région gazeuse et interfaciale).

Comme pour les simulations réalisées avec la méthode de Monte Carlo, la figure 4.45 présente les valeurs $\Delta\rho$ obtenues pour chaque système à l'issue de la phase de dynamique moléculaire, et les compare à celles disponibles dans la littérature [134]. Concernant les systèmes binaires, les prédictions sont en très bon accord avec les valeurs de la littérature. Les écarts respectifs sont de 0,6 % dans le cas du mélange H_2O / CH_4 et de 1,5 % pour le mélange H_2O / N_2 sur l'intervalle de pression 1-30 MPa. Concernant les mélanges ternaires, l'écart maximum par rapport à la littérature est de 3 %, avec une moyenne sur tous les systèmes de 1,2 %. L'erreur estimée par les auteurs des valeurs expérimentales étant de 0,6 %, cela prouve la qualité des résultats obtenus par simulation moléculaire. La simulation permet de

reproduire la diminution de $\Delta\rho$ avec la pression, mais aussi avec la composition. En effet, la décroissance de cette dernière avec la fraction molaire de méthane est prédite de manière satisfaisante.

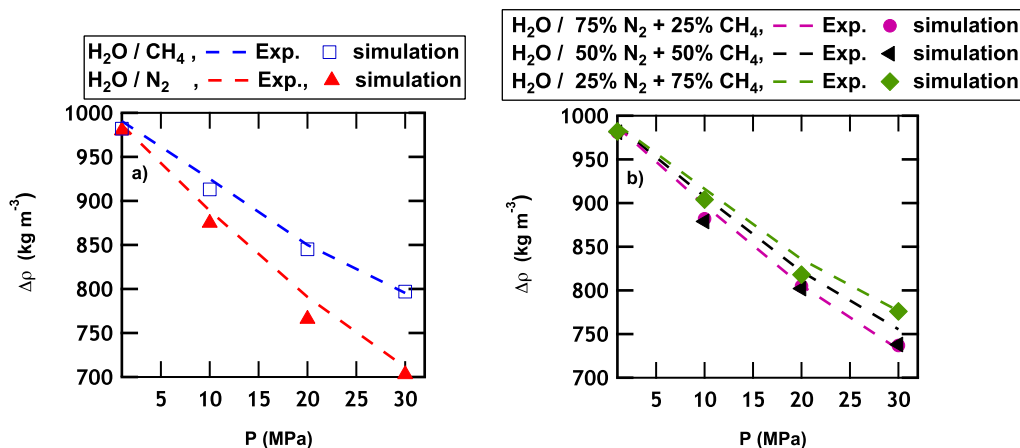


Figure 4.45 – Comparaison des différences entre les masses volumiques de la phase liquide et gazeuse obtenues par simulation et expérimentalement à $298,15\text{ K}$ [134, 140].

En définitive, la phase de dynamique moléculaire à l'issue de la simulation de type Monte Carlo a permis une meilleure stabilisation des systèmes, preuve en est la stabilité des profils de masse volumique qui en sont issus.

3.4 Prédiction des tensions interfaciales des systèmes ternaires

La figure 4.46 présente les valeurs de tension interfaciale obtenues pour chaque système à l'issue de la phase Monte Carlo, et les compare aux valeurs expérimentales. Les valeurs obtenues sont souvent très éloignées des valeurs expérimentales. Les incertitudes sur les valeurs obtenues sont souvent très grandes par rapport à la valeur finale, atteignant parfois un quart de la valeur finale. Cela est le signe d'une convergence approximative des résultats obtenus. Il semble donc que la mauvaise équilibration de la phase liquide perturbe beaucoup la convergence des valeurs de tension interfaciale. Ce résultat n'est pas surprenant car les calculs de tension interfaciale sont beaucoup plus sensibles à la convergence des systèmes que ceux des masses volumiques.

4.3 Systèmes ternaires eau / mélanges de gaz : H_2O / N_2 + CH_4

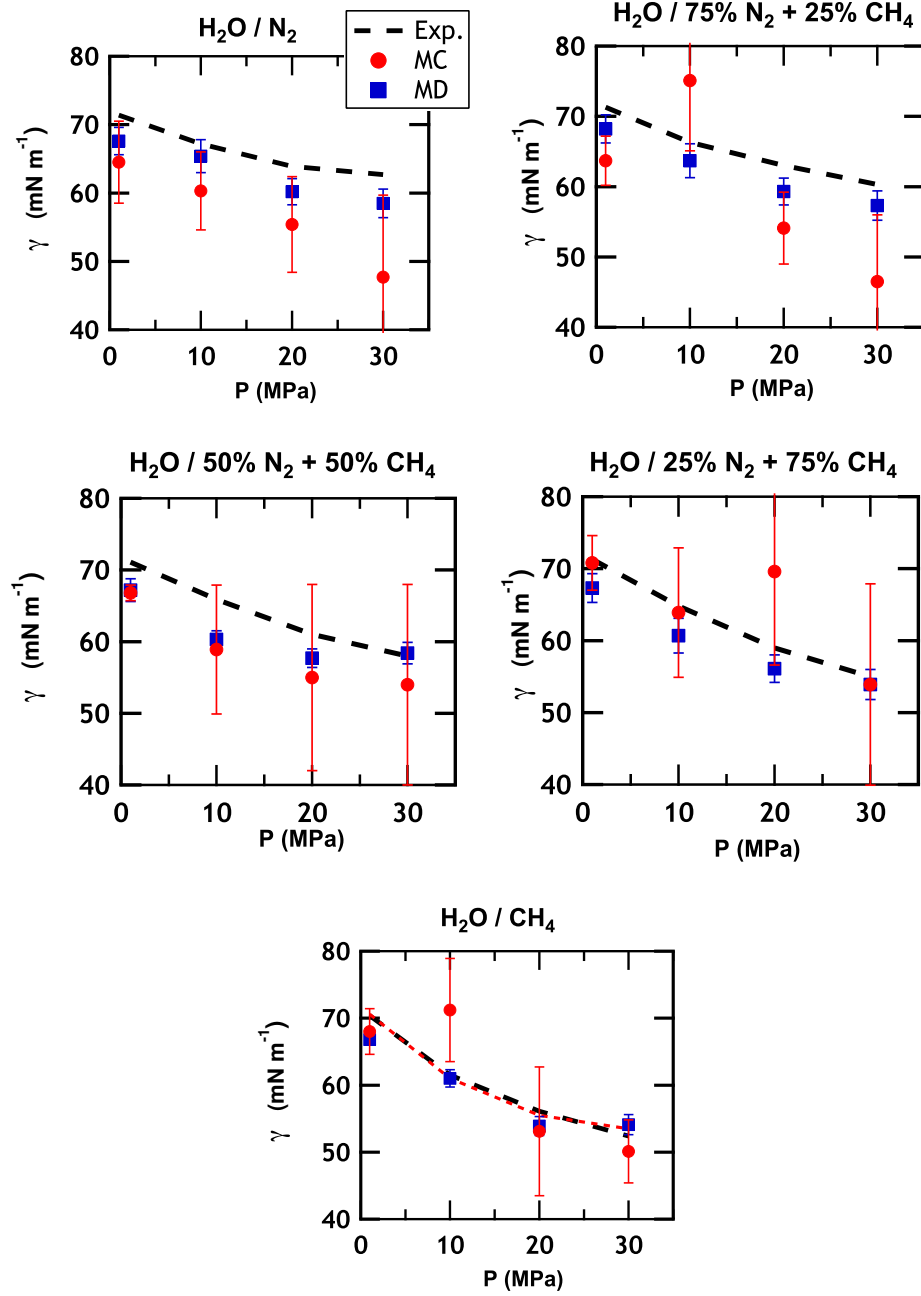


Figure 4.46 – Tensions interfaciales obtenues pour les vingt systèmes par simulation moléculaire de type Monte Carlo et dynamique moléculaire comparées aux valeurs expérimentales à 298,15 K [134].

Chapitre 4. Etude de systèmes multi-constituants en équilibre liquide / gaz

Les valeurs de tension interfaciale obtenues pour chaque système à l'issue de la phase de dynamique moléculaire sont récapitulées dans le tableau 4.15 et sur la figure 4.46. La bonne prédiction des valeurs expérimentales permet de valider les performances de la méthodologie employée. En effet, les valeurs de tension interfaciale de ces mélanges varient peu avec la pression et la composition de la phase gazeuse. La part de correction à longues distances dans la valeur de tension interfaciale est assez faible pour ces systèmes, ne représentant qu'environ 2 % de la valeur finale.

P	γ_{KB}		γ_{IK}		γ_{TA}		γ_{KBZ}		$\langle \gamma \rangle$	γ_{exp}
	γ_{LRC}	γ	γ_{LRC}	γ	γ_{LRC}	γ	γ_{LRC}	γ		
$\text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$										
1	1, 7 ₁	67, 3 ₁₂	2, 0 ₁	67, 8 ₁₂	1, 3 ₁	67, 8 ₁₂	1, 7 ₁	67, 5 ₁₂	67, 6 ₁₂	71, 4
10	1, 4 ₁	65, 2 ₁₁	1, 6 ₁	65, 6 ₁₁	1, 1 ₁	65, 6 ₁₁	1, 4 ₁	65, 4 ₁₁	65, 4 ₁₁	67, 2
20	1, 1 ₁	60, 0 ₁₃	1, 3 ₁	60, 4 ₁₃	0, 8 ₁	60, 4 ₁₃	1, 1 ₁	60, 2 ₁₃	60, 2 ₁₃	63, 9
30	0, 9 ₁	58, 4 ₁₂	1, 1 ₁	58, 7 ₁₂	0, 7 ₁	58, 7 ₁₂	0, 9 ₁	58, 5 ₁₂	58, 5 ₁₂	62, 7
$(75\% \text{ N}_2 + 25\% \text{ CH}_4) + \text{H}_2\text{O}$										
1	1, 7 ₁	67, 8 ₁₄	2, 0 ₁	67, 4 ₁₄	1, 3 ₁	68, 4 ₁₄	1, 7 ₁	68, 0 ₁₄	68, 2 ₁₄	71, 3
10	1, 3 ₁	63, 5 ₁₄	1, 5 ₁	63, 9 ₁₄	1, 0 ₁	63, 9 ₁₄	1, 3 ₁	63, 7 ₁₄	63, 7 ₁₄	66, 3
20	1, 0 ₁	59, 1 ₁₃	1, 2 ₁	59, 4 ₁₃	0, 8 ₁	59, 4 ₁₃	1, 0 ₁	59, 2 ₁₃	59, 3 ₁₃	63, 0
30	0, 8 ₁	57, 1 ₁₀	1, 0 ₁	57, 4 ₁₀	0, 6 ₁	57, 4 ₁₀	0, 8 ₁	57, 2 ₁₀	57, 3 ₁₀	60, 3
$(50\% \text{ N}_2 + 50\% \text{ CH}_4) + \text{H}_2\text{O}$										
1	1, 7 ₁	66, 9 ₁₆	2, 0 ₁	67, 4 ₁₆	1, 3 ₁	67, 4 ₁₆	1, 7 ₁	67, 1 ₁₆	67, 2 ₁₆	71, 1
10	1, 2 ₁	60, 1 ₁₂	1, 4 ₁	60, 5 ₁₂	0, 9 ₁	60, 5 ₁₂	1, 2 ₁	60, 2 ₁₂	60, 3 ₁₂	65, 9
20	0, 8 ₁	57, 7 ₁₃	1, 0 ₁	57, 8 ₁₃	0, 7 ₁	57, 8 ₁₃	0, 8 ₁	57, 6 ₁₃	57, 7 ₁₃	61, 0
30	0, 6 ₁	58, 3 ₁₅	0, 7 ₁	58, 5 ₁₅	0, 5 ₁	58, 5 ₁₅	0, 6 ₁	58, 4 ₁₅	58, 4 ₁₅	58, 0
$(25\% \text{ N}_2 + 75\% \text{ CH}_4) + \text{H}_2\text{O}$										
1	1, 7 ₁	67, 0 ₁₇	2, 0 ₁	67, 6 ₁₇	1, 3 ₁	67, 5 ₁₇	1, 7 ₁	67, 2 ₁₇	67, 3 ₁₇	71, 3
10	1, 2 ₁	60, 5 ₁₄	1, 4 ₁	60, 9 ₁₄	0, 9 ₁	60, 8 ₁₄	1, 2 ₁	60, 6 ₁₄	60, 7 ₁₄	64, 8
20	0, 7 ₁	55, 9 ₈	0, 8 ₁	56, 2 ₈	0, 5 ₁	56, 1 ₈	0, 7 ₁	56, 0 ₈	56, 1 ₈	59, 0
30	0, 5 ₁	53, 8 ₁₇	0, 6 ₁	54, 0 ₁₇	0, 4 ₁	54, 0 ₁₇	0, 5 ₁	53, 9 ₁₇	53, 9 ₁₇	55, 0
$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$										
1	1, 6 ₁	66, 5 ₈	2, 0 ₁	67, 1 ₈	1, 3 ₁	67, 0 ₈	1, 6 ₁	66, 7 ₈	66, 8 ₈	70, 4
10	1, 1 ₁	60, 8 ₁₂	1, 3 ₁	61, 2 ₁₂	0, 9 ₁	61, 1 ₁₂	1, 1 ₁	60, 9 ₁₂	61, 0 ₁₂	61, 5
20	0, 6 ₁	53, 8 ₁₄	0, 7 ₁	54, 0 ₁₄	0, 5 ₁	54, 0 ₁₄	0, 6 ₁	53, 9 ₁₄	53, 9 ₁₄	56, 1
30	0, 3 ₁	54, 0 ₁₅	0, 4 ₁	54, 1 ₁₅	0, 3 ₁	54, 1 ₁₅	0, 3 ₁	54, 0 ₁₅	54, 1 ₁₅	52, 4

Tableau 4.15 — Valeurs de tension interfaciale (mN.m^{-1}) obtenues pour les vingt systèmes et comparaison avec les valeurs expérimentales [134, 140]. Les pressions sont données en MPa.

La diminution de la tension interfaciale avec la pression en gaz est bien reproduite quelle que soit la composition de ce dernier. Pour le mélange binaire $\text{H}_2\text{O} / \text{CH}_4$, l'ac-

cord est satisfaisant avec l'expérience [134] avec des écarts moyens de 3 % (maximum 5 %). Pour le système binaire H_2O / N_2 , l'écart peut atteindre 6,7 % à 30 MPa. Les valeurs prédites sous-estiment systématiquement les valeurs expérimentales. Ainsi, il est normal que les mélanges ternaires conduisent aussi à des sous-estimations des tensions interfaciales expérimentales. Un écart moyen de seulement 5% est constaté pour l'ensemble des systèmes, prouvant la qualité des prédictions. La décroissance de la tension interfaciale avec la pression est bien reproduite : $8,7 \text{ mN.m}^{-1}$ pour une valeur expérimentale de $9,1 \text{ mN.m}^{-1}$ sur l'échelle de pression 1-30 MPa.

Il faut ici rappeler que les simulations d'équilibres liquide / vapeur du méthane et de l'azote en corps pur prédisent des tensions interfaciales avec des écarts par rapport à l'expérience d'au moins 15 %. Ainsi, il ne faut pas s'attendre à de meilleurs résultats sur les systèmes contenant ces molécules en utilisant les mêmes modèles.

3.5 Conclusions

A travers cette étude, l'approche Monte Carlo n'apparaît pas comme la plus efficace pour traiter les systèmes ternaires. En effet, ces systèmes sont très longs à équilibrer avec ce type de simulation, et induisent des simulations beaucoup trop coûteuses en temps de calcul afin de parvenir à des résultats satisfaisants. Dans ce contexte, le recourt à la dynamique moléculaire offrent un bon compromis. Elle permet d'équilibrer beaucoup plus rapidement les systèmes simulés.

Les simulations effectuées dans cette étude démontrent que l'approche par dynamique moléculaire permet de prédire la dépendance en composition et en pression des masses volumiques et des tensions interfaciales des systèmes ternaires. La faible décroissance de la tension interfaciale avec la pression et la composition de la phase gazeuse a bien été reproduite, tout comme le déplacement du pic d'adsorption à l'interface en fonction de la composition gazeuse.

Cependant, on commence à entrevoir la limite des modèles atomistiques pour traiter ce type de systèmes qui deviennent complexes. La description gros grains de tels systèmes pourrait être une alternative intéressante pour accélérer les simulation et peut-être améliorer les prédictions.

4 Systèmes ternaires eau / mélanges de gaz : H_2O / CO_2 + H_2S

De nombreux mélanges ternaires pourraient être étudiés en suivant la méthodologie présentée précédemment. Cependant, certains de ces systèmes ont des particularités éloignées de celles du système-test précédent H_2O / N_2+CH_4 , comme par exemple la solubilité importante des gaz dans la phase aqueuse. C'est pourquoi une étude a été réalisée sur les systèmes ternaires H_2O / $\text{CO}_2+\text{H}_2\text{S}$. Ces mélanges ont des particularités que n'avaient pas les mélanges ternaires précédents. Tout d'abord, les deux gaz sont des gaz acides qui à l'inverse du méthane et de l'azote sont très solubles dans l'eau. Du point de vue de la simulation moléculaire, cela implique la présence de nombreuses molécules de gaz dans la phase aqueuse. Enfin, ces systèmes ont la particularité de former de grands pics d'adsorption à l'interface, expliquant la décroissance rapide de la tension interfaciale avec la pression en gaz acide. Alors que pour les systèmes précédents la tension interfaciale variait presque linéairement avec la pression, pour les gaz acides elle décroît rapidement (encore plus pour les systèmes contenant beaucoup de sulfure d'hydrogène), pour ensuite atteindre un plateau où la tension interfaciale ne diminue plus avec la pression en gaz. Au niveau de ce plateau, le mélange de gaz acide peut se trouver à l'état liquide.

Les systèmes contenant des gaz acides corrosifs à hautes pressions sont complexes à étudier expérimentalement. Ceci explique le peu de données expérimentales disponibles dans la littérature. Alors qu'il existe quelques études expérimentales concernant les systèmes H_2O / CO_2 [141, 142], la toxicité du sulfure d'hydrogène explique qu'il y en ait beaucoup moins concernant les mélanges H_2O / H_2S [142]. Une seule étude expérimentale [142] traite de la prédiction des tensions interfaciales des systèmes ternaires H_2O / $\text{CO}_2+\text{H}_2\text{S}$. Seule la fraction molaire de gaz 70 % de CO_2 + 30 % de H_2S est mesurée dans cette étude.

D'un point de vue pratique, l'objectif de cette étude est de savoir si la méthodologie déployée pour étudier les systèmes ternaires permet également de traiter la complexité des mélanges H_2O / $\text{CO}_2+\text{H}_2\text{S}$ qui sont très différents des systèmes H_2O / N_2+CH_4 traités précédemment. D'un point de vue théorique, la prédiction des tensions interfaciales de ces systèmes ternaires permettrait de vérifier si les mélanges de gaz acides $\text{CO}_2+\text{H}_2\text{S}$ se comportent de manière idéale vis à vis de la tension

interfaciale. Si c'est le cas, cela permettrait de prédire rapidement les tensions interfaciales de ces mélanges ternaires uniquement à partir des tensions interfaciales des mélanges binaires H_2O / CO_2 et H_2O / H_2S .

En simulation moléculaire, il existe quelques études concernant la prédiction des tensions interfaciales des systèmes eau / CO_2 . Certaines études ont été effectuées en Monte Carlo [31, 143], d'autres en dynamique moléculaire [144]. Une des études les plus récentes sur le sujet a été menée par Nielsen en 2012. Dans ses travaux, elle a testé différents potentiels d'interactions pour la prédiction des tensions interfaciales par dynamique moléculaire, comparant ses résultats à ceux qui existaient dans la littérature. Concernant les systèmes eau / H_2S , une seule étude a été réalisée par Biscay en 2008 [31]. Aucune étude par simulation moléculaire ne traite des systèmes ternaires étudiés dans cette partie.

4.1 Modèles

Les modèles choisis pour représenter les trois espèces utilisées dans cette étude sont ceux testés dans les études précédentes. L'eau sera modélisée avec le modèle TIP4P/2005 [135] déjà employé dans l'étude des mélanges ternaires précédents. Le CO_2 et l' H_2S sont modélisés avec les modèles déjà employés dans l'étude des systèmes binaires alcane / gaz acide : EMP2 de Harris [130] et celui de Kristof et Liszi [131] respectivement. Les paramètres sont fournis pour rappel sur la tableau 4.16.

Comme précédemment, les paramètres d'interaction croisés sont calculés en utilisant les règles de mélange de Lorentz-Berthelot.

4.2 Méthodologie

La méthodologie employée pour cette étude est légèrement différente de celle employée pour les mélanges ternaires H_2O / $\text{N}_2 + \text{CH}_4$. Une approche presque uniquement en simulation de type Monte Carlo a été employée pour ces mélanges. Le recours à une phase intermédiaire de dynamique moléculaire pendant la phase d'équilibration a uniquement pour but de faciliter la solubilisation des molécules de gaz acide dans la phase aqueuse, processus qui serait trop long en simulation de type

H ₂ O TIP4P/2005 [135]			
	σ (Å)	ϵ/k_B (K)	q (e)
O	3,1589	93,2	0
H	0	0	0,5564
M	0	0	-1,1128
distance OH / (Å)			0,9572
angle H-O-H / (deg)			104,52
distance OM / (Å)			0,1546
EPM2 CO ₂ [130]			
	σ (Å)	ϵ/k_B (K)	q (e)
C	2,757	28,129	+0,6512
O	3,033	80,507	-0,3256
C=O distance (Å)			1,149
O=C=O angle (deg)			180
H ₂ S [131]			
	σ (Å)	ϵ/k_B (K)	q (e)
S	3,73	250	0,40
H	0	0	0,25
M	0	0	-0,90
SH distance (Å)			1,340
H-S-H angle (deg)			92
SM distance (Å)			0,1862

Tableau 4.16 – Paramètres d’interaction des trois modèles choisis pour modéliser l’eau, le dioxyde de carbone et le sulfure d’hydrogène.

Monte Carlo.

Ainsi, une première phase de 500 millions de mouvements de type Monte Carlo est réalisée dans l’ensemble statistique NP_zAT, permettant de stabiliser le volume de la boîte de simulation à la température et à la pression souhaitées. Ensuite, une phase de dynamique moléculaire de 5 ns en NVT est réalisée afin de faciliter la solubilisation, pour ensuite terminer par une longue phase de type Monte Carlo. Cette dernière est composée d’environ 1 milliard de mouvements Monte Carlo, pendant lesquels sont sauvées les 50000 configurations servant au calcul des grandeurs souhaitées.

4.4 Systèmes ternaires eau / mélanges de gaz : H_2O / CO_2 + H_2S

Les simulations sont réalisées à 350 K, et à des pressions allant de 0,5 à 15,5 MPa, correspondants aux conditions expérimentales de l'étude de Shah [142] qui sont les seules mesures expérimentales existantes concernant des mélanges ternaires. Plusieurs compositions de mélanges sont étudiées, allant du CO_2 pur à l' H_2S pur, en passant par des mélanges contenant initialement 10 %, 30 %, 50 %, 70 % d' H_2S et le reste de CO_2 (pourcentages molaires) dans la phase gazeuse.

Les systèmes initiaux sont générés en plaçant au centre des boîtes de simulation 2800 molécules d'eau. Les boîtes de simulation ont des dimensions initiales de 35 par 35 par 157,5 Å. Le nombre de molécules de CO_2 et d' H_2S dans la phase gazeuse peut varier jusqu'à 2000 molécules à haute pression. Ces molécules sont placées dans l'espace libre de part et d'autre de la phase liquide.

Les molécules étant toutes rigides, seuls des mouvements de rotation, translation et des changements de volume selon l'axe z d'hétérogénéité ont été considérés pendant les phases Monte Carlo. Les probabilités respectives de ces mouvements sont 0,448, 0,547 et 0,005. Le rayon de coupure utilisé est toujours de 12 Å. Pour la phase de dynamique moléculaire, le thermostat de Nosé-Hoover a été utilisé pour fixer la température du système. Le pas de temps est fixé à 1 fs.

4.3 Prédiction des masses volumiques

Le cas des systèmes binaires sera traité tout d'abord. Un exemple de profil de masse volumique obtenu à la fin de la première phase de simulation Monte Carlo pour un système binaire $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ à 350 K et 9,5 MPa est présenté sur la figure 4.47.

La première phase de simulation de type Monte Carlo permet d'obtenir des profils stables de masse volumique dans les deux phases, avec un pic important d'adsorption du CO_2 à l'interface. Cependant, aucune molécule d'eau n'est présente dans la phase gazeuse, et très peu de molécules de CO_2 sont dans la phase aqueuse. Aucune solubilité ne peut donc être prédite à partir de cette première phase de simulation de type Monte Carlo, malgré 500 millions de mouvements. C'est une des limites des simulations de ce type quand on emploie uniquement des mouvements de translation

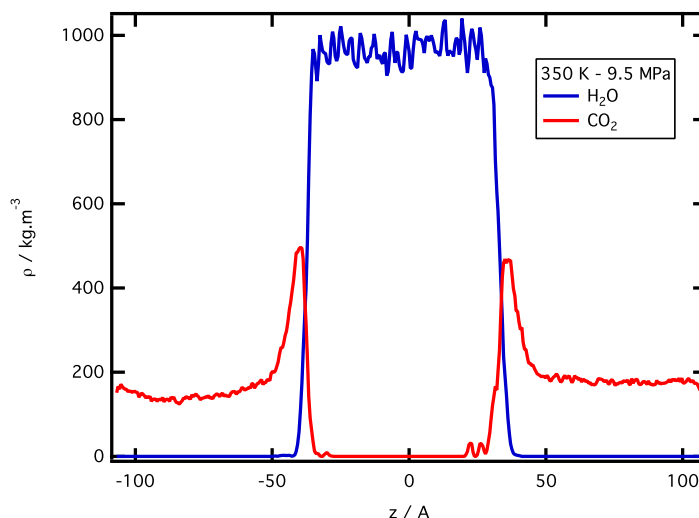


Figure 4.47 – Profils de masses volumiques partielles pour le mélange H_2O / CO_2 à 9,5 MPa et 350 K à l'issue de la première phase de simulation Monte Carlo.

et de rotation : la solubilisation de molécules dans les phases dense est très longue.

Le développement d'un nouveau type de mouvement Monte Carlo nommé "déplacement" aurait peut être pu résoudre ce problème. Ce mouvement consiste à déplacer une molécule à un endroit aléatoire de la boîte de simulation, facilitant ainsi le transfert de molécules de la phase moins dense vers la phase dense sans avoir à la parcourir pas à pas. Cependant, cette approche n'a pas été retenue dans ces travaux puisque la dynamique moléculaire utilisée dans l'étude précédente de systèmes ternaires permet de solubiliser plus facilement les molécules au sein de la phase aqueuse.

Les profils de masses volumiques partielles obtenus à l'issue de la phase de dynamique moléculaire pour le mélange H_2O / CO_2 à 9,5 MPa et 350 K sont comparés à ceux obtenues à l'issue de la phase de simulation de type Monte Carlo sur la figure 4.48.

Les profils de masses volumiques partielles sont beaucoup plus stables que ceux obtenus à la fin de la phase Monte Carlo. De plus, le profil de masse volumique du CO_2 dans la phase aqueuse prouve bien que ce type de simulation facilite la solubilité des espèces gazeuses. Il faut noter que la hauteur des pics d'adsorption est légèrement moins importante en dynamique moléculaire qu'en Monte Carlo. Ceci est

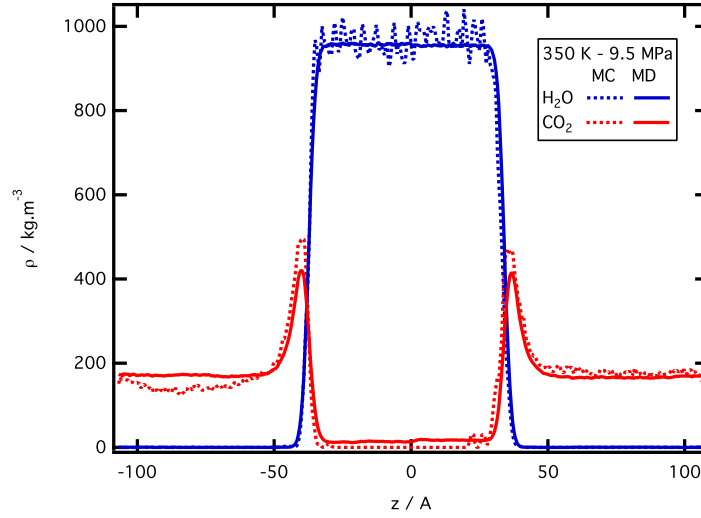


Figure 4.48 – Profils de masses volumiques partielles obtenus pour le mélange H_2O / CO_2 à 9,5 MPa et 350 K par simulation de type Monte Carlo et dynamique moléculaire.

probablement causé par la solubilisation de molécules de CO_2 dans la phase aqueuse. Il y a environ 5 % de molécules en moins dans ces pics d'adsorption en dynamique moléculaire qu'il n'y en a en Monte Carlo pour les systèmes H_2O / CO_2 . Enfin, il faut préciser que le choix de l'ensemble statistique NVT implique la stabilité des valeurs moyennes de masses volumiques obtenues pour chaque phases.

A l'issue des dernière phases Monte Carlo, les profils de masses volumiques partielles sont assez stables et permettent de calculer sur chaque phase les masses volumiques moyennes et de comparer ces valeurs moyennes aux valeurs expérimentales à 350 K publiées par Shah [142]. Les valeurs publiées dans cette étude sont celles des mélanges H_2O / CO_2 , H_2O / H_2S et H_2O / 70 % CO_2 + 30 % H_2S , ce sont donc uniquement ces valeurs qui sont comparées sur la figure 4.49.

Alors que les masses volumiques des phases aqueuse et des phases contenant le gaz acide à très faible pression sont très bien prédites (moins de 1 % d'écart avec les valeurs expérimentales), la qualité des prédictions des masses volumiques des phases contenant le gaz acide se dégrade fortement avec la pression. L'écart entre les valeurs de la littérature et celles prédites par simulation peut atteindre 20 %, comme dans le cas du mélange H_2O / 70 % CO_2 + 30 % H_2S à 6,5 MPa. La masse volumique de la phase contenant le gaz acide dans le cas des mélange H_2O / H_2S

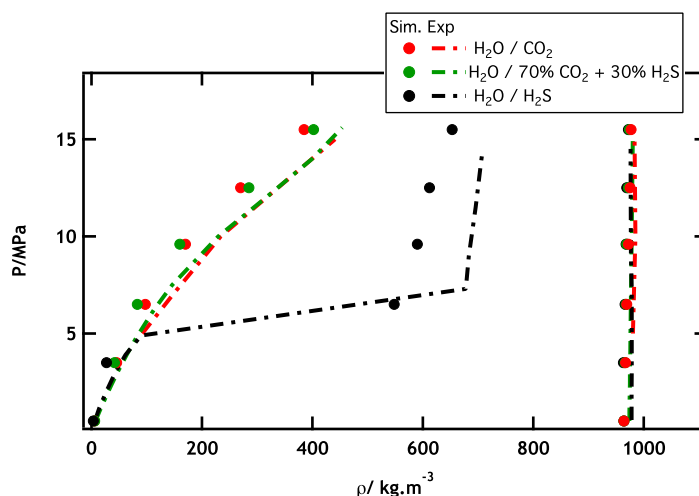


Figure 4.49 – Comparaison entre les masses volumiques obtenues par simulation et celles de la littérature [142] à 350 K.

augmente brusquement pour atteindre des valeurs supérieures à 500 kg.m^{-3} quand la pression dépasse 6 MPa. Il s'agit du changement d'état de cette phase, passant de l'état gazeux à l'état liquide, expliquant son caractère presque incompressible aux plus fortes pressions. La simulation moléculaire permet de reproduire ce changement d'état, même si les masses volumiques prédites sous-estiment de presque 15 % les masses volumiques expérimentales.

La prédiction des masses volumiques à haute pression des mélanges étudiés n'est donc pas vraiment quantitative. Le protocole de simulation utilisé n'a donc pas permis de prédire convenablement les masses volumiques à hautes pressions, malgré de très longues simulations.

4.4 Prédiction des solubilités des gaz acides dans la phase aqueuse

Une des particularités de ces systèmes est que la solubilité des gaz acides n'est pas négligeable dans la phase aqueuse. La figure 4.50 montre ainsi les profils de masse volumique de chaque espèce pour le système $\text{H}_2\text{O} / 50 \% \text{CO}_2 + 50 \% \text{H}_2\text{S}$ à 9,5 MPa et 350 K. On voit que la phase aqueuse contient une part non négligeable de molécules de gaz acide solubilisées, et que le sulfure d'hydrogène est plus soluble dans l'eau que le dioxyde de carbone. La composition en gaz acide de chaque phase est donc différente, et n'est plus égale à celle initialement imposée au début des

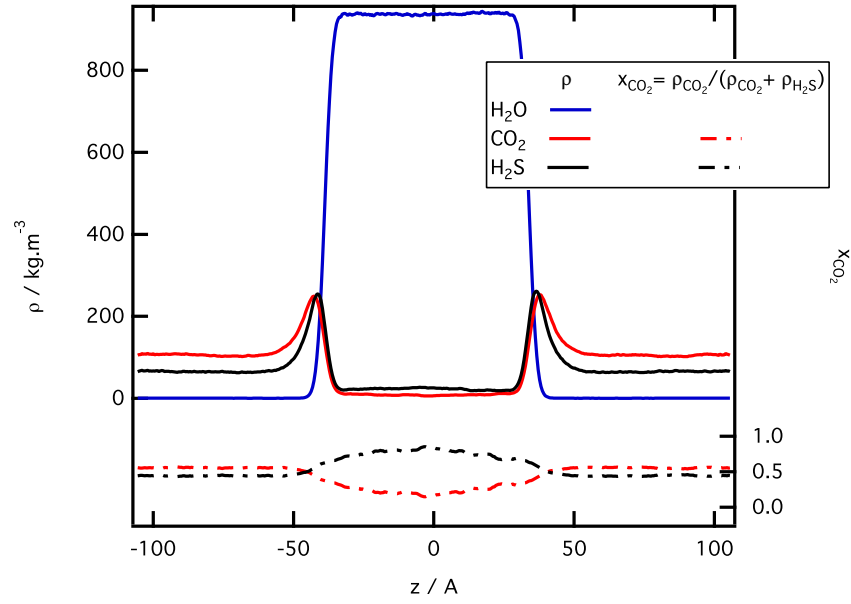


Figure 4.50 – Profils de masses volumiques partielles et de fraction molaire en CO_2 pour le système H_2O / 50 % CO_2 + 50 % H_2S à 9,5 MPa et 350 K.

simulations. Sur la figure 4.50, les fractions molaires en gaz acide ne sont pas les mêmes : au lieu d'un mélange à 50 % composé de dioxyde de carbone dans la phase gazeuse, la fraction molaire obtenue à l'équilibre est égale à 45 %.

Afin de pouvoir comparer les résultats issus des simulations à des valeurs expérimentales, il est indispensable de déterminer la fraction molaire de chaque constituant dans le système ternaire simulé. Les expériences réalisées à fraction molaire de gaz constante s'effectuent en utilisant des volumes de gaz bien plus importants que les volumes de liquide. Ainsi, même si un type de molécule est plus soluble dans la phase aqueuse, la variation de fraction molaire du gaz considéré est négligeable. La composition gazeuse reste donc égale à celle initiale, et c'est donc bien cette composition qui doit être prise en compte dans les simulations.

Théoriquement, il serait possible de travailler en simulation moléculaire dans un ensemble statistique conservant la composition de la phase gazeuse. Pour se faire, il faudrait calculer les fractions molaires de chaque espèce dans la phase gazeuse au cours de la simulation, et de les ajuster en retirant ou en ajoutant des molécules de gaz. De telles simulations utilisent un réservoir de molécules avec lequel des molé-

cules sont échangées au cours de la simulation, de manière similaire aux simulation dans l'ensemble grand canonique. Cependant, les programmes de simulation moléculaire utilisés dans cette étude ne permettent pas ce genre d'approche, ce qui rend difficile la régulation de la composition au fil de la simulation.

Pour cette étude, les compositions initiales sont fixées, et on considère les résultats de simulations obtenus comme étant caractéristiques non pas de la fraction molaire initiale fixée, mais de celle de la phase gazeuse à l'équilibre. Autrement dit, les valeurs obtenues dans cette étude ne sont pas caractéristiques de systèmes contenant 10 %, 30 %, 50 % et 70 % de sulfure d'hydrogène gazeux comme prévu initialement, mais plutôt de 7,5 %, 25 %, 45 % et 65 %. Ainsi, les résultats de simulation sur les systèmes ternaires ne sont normalement pas directement comparables aux mesures expérimentales. Cependant, le manque de données expérimentales, et le fait de ne pas pouvoir fixer cette composition à l'équilibre nous oblige à comparer nos résultats à des valeurs proches en compositions.

Les solubilités aqueuses de CO_2 et d' H_2S dans les systèmes prédites par simulation sont récapitulées dans le tableau 4.17. Les valeurs obtenues sous-estiment les valeurs expérimentales de 30 à 50 % pour le CO_2 dans l'eau et parfois plus pour H_2S . Ainsi, la dynamique moléculaire a bien facilité la solubilisation de molécules de gaz acide dans l'eau, mais l'équilibre généré ne permet pas d'atteindre les solubilités expérimentales.

P (MPa)	$x_{\text{CO}_2, \text{mol}, \text{aq}}$		$x_{\text{H}_2\text{S}, \text{mol}, \text{aq}}$	
	sim.	exp.[145]	sim.	exp.[146]
0,5	0,06	0,13	0,08	0,4
3,5	0,38	0,68	0,77	2,6
6,5	0,64	1,20	2,09	4,0
9,5	0,68	1,60	2,09	4,0
12,5	1,20	1,80	1,96	4,0
15,5	1,19	2,00	2,39	4,0

Tableau 4.17 — Valeurs de solubilités molaires en gaz acide en % obtenues par simulation moléculaire.

4.5 Prédiction des tensions interfaciales des systèmes binaires H_2O / CO_2 et H_2O / H_2S

A l'issue de la dernière phase Monte Carlo, 50000 configurations sont sauvegardées pour le calcul de la tension interfaciale de chacun des systèmes. La stabilité des profils de pression et de tension interfaciale permet de juger la qualité de l'équilibration des systèmes simulés. La figure 4.51 présente les profils de pression et de tension interfaciale obtenus avec la méthode Irving Kirkwood pour le système H_2O / CO_2 à 9,5 MPa et 350 K.

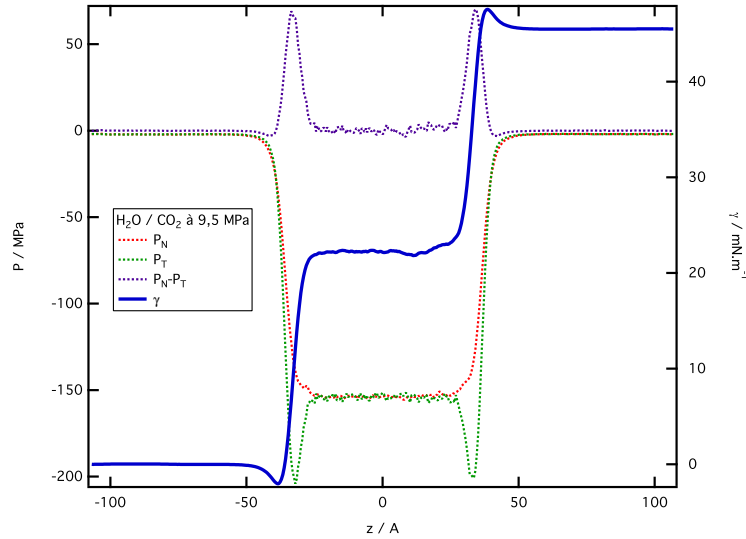


Figure 4.51 – Profils de pression et de tension interfaciale selon la méthode IK pour le système H_2O / CO_2 à 9,5 MPa et 350 K. Les pressions présentées sont tronquées de la partie idéale.

On remarque que les pressions sont stables dans chaque phase du système, et que les deux interfaces contribuent de manière égale à la tension interfaciale. Les valeurs de tension interfaciale obtenues pour les mélanges binaires, ainsi que les valeurs des corrections à longues distances, sont récapitulées dans le tableau 4.18 et sur la figure 4.52.

La contribution de la correction à longues distances dans les valeurs finales de tension interfaciale est très faible (2 à 3 %). L'allure des résultats des simulations coïncide avec les valeurs expérimentales de tension interfaciale. Cependant, les valeurs prédites semblent osciller : localement, la tension interfaciale obtenue peut

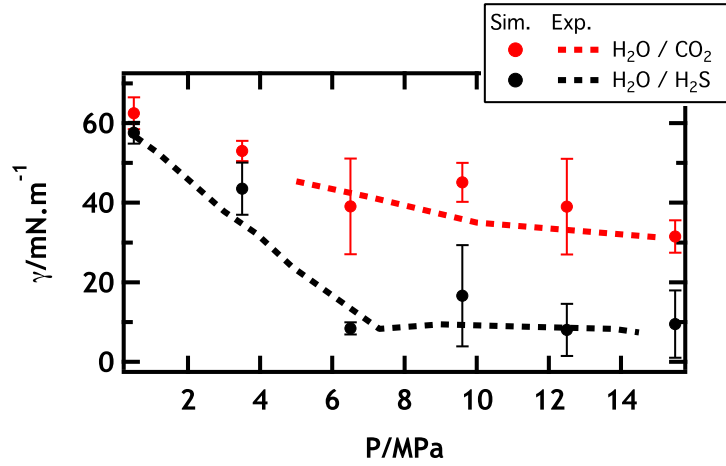


Figure 4.52 – Tensions interfaciales des systèmes binaires obtenues par simulation moléculaire et comparaison avec les valeurs expérimentales [142].

P (MPa)	γ_{KB}		γ_{IK}		γ_{TA}		γ_{KBZ}		$< \gamma >$
	γ_{LRC}	γ	γ_{LRC}	γ	γ_{LRC}	γ	γ_{LRC}	γ	
H ₂ O / 100 % CO ₂									
0,5	1,6 ₁	62,2 ₁₄	2,0 ₁	62,8 ₁₄	1,3 ₁	62,7 ₁₄	1,6 ₁	62,4 ₁₄	62,5 ₁₄
3,5	1,5 ₁	52,7 ₁₄	1,8 ₁	53,2 ₁₄	1,2 ₁	53,2 ₁₄	1,5 ₁	52,9 ₁₄	53,0 ₁₄
6,5	1,3 ₁	38,9 ₇	1,6 ₁	39,3 ₇	1,1 ₁	39,3 ₇	1,3 ₁	39,1 ₇	39,1 ₇
9,5	1,1 ₁	44,9 ₅	1,4 ₁	45,2 ₅	0,9 ₁	45,1 ₅	1,1 ₁	45,0 ₅	45,1 ₅
12,5	0,9 ₁	38,8 ₅	1,1 ₁	39,1 ₅	0,7 ₁	39,1 ₅	0,9 ₁	38,9 ₅	39,0 ₅
15,5	0,6 ₁	31,3 ₁₇	0,8 ₁	31,5 ₁₇	0,6 ₁	31,6 ₁₇	0,6 ₁	31,4 ₁₇	31,5 ₁₇
H ₂ O / 100 % H ₂ S									
0,5	1,6 ₁	57,3 ₄	2,0 ₁	57,8 ₄	1,3 ₁	57,8 ₄	1,6 ₁	57,5 ₄	57,6 ₄
3,5	1,5 ₁	43,2 ₇	1,8 ₁	43,7 ₇	1,2 ₁	43,7 ₇	1,5 ₁	43,4 ₇	43,5 ₇
6,5	0,0 ₁	8,4 ₃	0,0 ₁	8,4 ₃	0,0 ₁	8,3 ₃	0,0 ₁	8,4 ₃	8,4 ₃
9,5	0,0 ₁	16,6 ₁₀	0,1 ₁	16,6 ₁₀	0,1 ₁	16,6 ₁₀	0,0 ₁	16,6 ₁₀	16,6 ₁₀
12,5	0,0 ₁	7,9 ₁₀	0,1 ₁	7,9 ₁₀	0,1 ₁	8,1 ₁₀	0,0 ₁	7,9 ₁₀	8,0 ₁₀
15,5	0,1 ₁	9,5 ₁₄	0,1 ₁	9,5 ₁₄	0,1 ₁	9,5 ₁₄	0,1 ₁	9,5 ₁₄	9,5 ₁₄

Tableau 4.18 – Valeurs de tension interfaciale ($mN.m^{-1}$) obtenues pour les systèmes binaires à 350 K.

surestimer ou sous-estimer de presque 20 % la tension interfaciale expérimentale. Ces écarts locaux ne sont pas dus à une mauvaise équilibration des systèmes, preuve en est la stabilité des profils de masse volumique, des pressions et des tensions interfaciales.

4.6 Prédiction des tensions interfaciales des systèmes ternaires

La prédiction des tensions interfaciales de systèmes ternaires nécessite d'imposer au départ une composition molaire de la phase gazeuse. Dans cette étude, les phases gazeuses en équilibre avec l'eau initialement pure sont composées de 10 %, 30 %, 50 % ou 70 % de sulfure d'hydrogène, le reste étant du dioxyde de carbone. Le tableau 4.19 et la figure 4.53 récapitulent les valeurs de tension interfaciale obtenues pour ces mélanges.

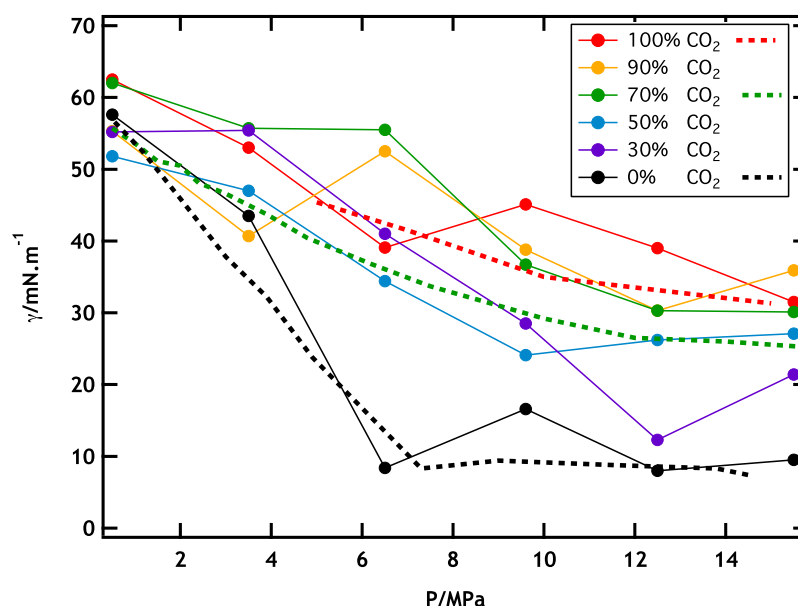


Figure 4.53 – Tensions interfaciales obtenues pour l'ensembles des systèmes simulés avec comparaison avec les valeurs expérimentales disponibles [142].

Les tensions interfaciales obtenues pour les mélanges ternaires sont globalement contenues dans les tensions interfaciales des systèmes binaires. Cependant, là aussi les valeurs oscillent. Pour une même composition, il est fréquent de voir une valeur de tension interfaciale qui augmente avec la pression entre deux points, alors que l'évolution globale devrait être une diminution. Il y a donc une grande incertitude sur la capacité des méthode employées pour prédire les équilibres de phase de systèmes complexes tels que le sont ces systèmes ternaires H_2O / CO_2 + H_2S .

Pour une pression donnée, l'évolution prévue des tensions interfaciales avec la composition n'est respectée que pour les plus fortes pression, là où la tension inter-

**Chapitre 4. Etude de systèmes multi-constituants en équilibre
liquide / gaz**

P (MPa)	$\gamma_{\mathbf{KB}}$		$\gamma_{\mathbf{IK}}$		$\gamma_{\mathbf{TA}}$		$\gamma_{\mathbf{KBZ}}$		< γ >
	γ_{LRC}	γ	γ_{LRC}	γ	γ_{LRC}	γ	γ_{LRC}	γ	
H ₂ O / 90 % CO ₂ + 10 % H ₂ S									
0,5	1, 6 ₁	55, 3 ₂	1, 9 ₁	55, 9 ₂	1, 3 ₁	55, 8 ₂	1, 6 ₁	55, 5 ₂	55, 5 ₂
3,5	1, 5 ₁	40, 7 ₃	1, 8 ₁	41, 2 ₃	1, 2 ₁	41, 1 ₃	1, 5 ₁	40, 9 ₃	40, 9 ₃
6,5	1, 3 ₁	52, 5 ₇	1, 6 ₁	52, 9 ₇	1, 1 ₁	53, 0 ₇	1, 3 ₁	52, 7 ₇	52, 7 ₇
9,5	1, 1 ₁	38, 8 ₁₂	1, 3 ₁	39, 1 ₁₂	0, 9 ₁	39, 1 ₁₂	1, 1 ₁	38, 9 ₁₂	38, 9 ₁₂
12,5	0, 8 ₁	30, 3 ₁₀	1, 0 ₁	30, 6 ₁₀	0, 7 ₁	30, 6 ₁₀	0, 8 ₁	30, 4 ₁₀	30, 4 ₁₀
15,5	0, 6 ₁	35, 9 ₁₄	0, 7 ₁	36, 1 ₁₄	0, 5 ₁	36, 1 ₁₄	0, 6 ₁	36, 0 ₁₄	36, 0 ₁₄
H ₂ O / 70 % CO ₂ + 30 % H ₂ S									
0,5	1, 6 ₁	62, 0 ₄	1, 9 ₁	62, 6 ₄	1, 3 ₁	62, 5 ₄	1, 6 ₁	62, 2 ₄	62, 2 ₄
3,5	1, 5 ₁	55, 7 ₁₁	1, 8 ₁	43, 7 ₁₁	1, 2 ₁	56, 1 ₁₁	1, 5 ₁	55, 9 ₁₁	55, 9 ₁₁
6,5	1, 3 ₁	55, 5 ₃	1, 6 ₁	55, 9 ₃	1, 1 ₁	55, 9 ₃	1, 3 ₁	55, 6 ₃	55, 6 ₃
9,5	1, 1 ₁	36, 7 ₆	1, 3 ₁	37, 1 ₆	0, 9 ₁	37, 1 ₆	1, 1 ₁	36, 9 ₆	36, 9 ₆
12,5	0, 8 ₁	30, 3 ₉	0, 9 ₁	30, 6 ₉	0, 6 ₁	30, 6 ₉	0, 8 ₁	30, 4 ₉	30, 4 ₉
15,5	0, 5 ₁	30, 1 ₄	0, 5 ₁	30, 2 ₄	0, 4 ₁	30, 2 ₄	0, 5 ₁	30, 1 ₄	30, 1 ₄
H ₂ O / 50 % CO ₂ + 50 % H ₂ S									
0,5	1, 6 ₁	51, 8 ₁₈	2, 0 ₁	52, 4 ₁₈	1, 3 ₁	52, 4 ₁₈	1, 6 ₁	52, 0 ₁₈	52, 0 ₁₈
3,5	1, 5 ₁	47, 0 ₁₁	1, 8 ₁	47, 5 ₁₁	1, 2 ₁	47, 5 ₁₁	1, 5 ₁	47, 2 ₁₁	47, 3 ₁₁
6,5	1, 3 ₁	34, 4 ₁₈	1, 6 ₁	34, 9 ₁₈	1, 1 ₁	34, 9 ₁₈	1, 3 ₁	34, 6 ₁₈	34, 7 ₁₈
9,5	1, 1 ₁	24, 1 ₁₂	1, 2 ₁	24, 4 ₁₂	0, 9 ₁	24, 4 ₁₂	1, 1 ₁	24, 2 ₁₂	24, 3 ₁₂
12,5	0, 5 ₁	26, 2 ₉	0, 6 ₁	26, 4 ₉	0, 4 ₁	26, 4 ₉	0, 5 ₁	26, 3 ₉	26, 3 ₉
15,5	0, 3 ₁	27, 1 ₅	0, 3 ₁	27, 2 ₅	0, 3 ₁	27, 2 ₅	0, 3 ₁	27, 1 ₅	27, 1 ₅
H ₂ O / 30 % CO ₂ + 70 % H ₂ S									
0,5	1, 6 ₁	55, 2 ₁₇	2, 0 ₁	55, 7 ₁₇	1, 3 ₁	55, 7 ₁₇	1, 6 ₁	55, 4 ₁₇	55, 5 ₁₇
3,5	1, 5 ₁	55, 4 ₁₄	1, 8 ₁	43, 7 ₁₄	1, 2 ₁	55, 8 ₁₄	1, 5 ₁	55, 6 ₁₄	52, 6 ₁₄
6,5	1, 3 ₁	41, 0 ₂	1, 6 ₁	41, 4 ₂	1, 1 ₁	41, 4 ₂	1, 3 ₁	41, 2 ₂	41, 2 ₂
9,5	0, 6 ₁	28, 5 ₁₀	0, 7 ₁	28, 7 ₁₀	0, 4 ₁	28, 7 ₁₀	0, 6 ₁	28, 6 ₁₀	28, 6 ₁₀
12,5	0, 3 ₁	12, 3 ₆	0, 4 ₁	12, 4 ₆	0, 2 ₁	12, 5 ₆	0, 3 ₁	12, 3 ₆	12, 4 ₆
15,5	0, 1 ₁	21, 4 ₁₀	0, 1 ₁	21, 4 ₁₀	0, 1 ₁	21, 4 ₁₀	0, 1 ₁	21, 4 ₁₀	21, 4 ₁₀

Tableau 4.19 — Valeurs de tension interfaciale (mN.m^{-1}) obtenues pour les systèmes ternaires à 350 K en fonction de la pression et de la composition du mélange gazeux initiale.

faciale varie le plus avec la composition de la phase gazeuse. Il est alors impossible de conclure que le caractère idéal ou non du mélange de gaz vis-à-vis de la tension interfaciale car les résultats obtenus ne sont pas réellement cohérents.

4.7 Conclusion de l'étude des systèmes ternaires $\text{H}_2\text{O} / \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}$

Cette étude montre à quel point l'étude de systèmes ternaires peut se complexifier en fonction des espèces utilisées. Lorsque les espèces sont solubles les unes dans les autres, il faut prendre en compte le fait qu'il devient difficile de travailler à des compositions fixées. La composition initiale n'est pas conservée et varie dans chacune des phases.

Les résultats de cette étude montrent que les méthodes de simulation moléculaire appliquées prédisent quelques tendances et des phénomènes tels que l'adsorption des gaz acides à l'interface avec l'eau. Les valeurs de tension interfaciale obtenues évoluent bien avec la pression et la composition en gaz. La solubilité plus importante du sulfure d'hydrogène est bien retrouvée, même si les valeurs sont un peu éloignées des valeurs expérimentales. La présence de pics d'adsorption, plus importants pour le sulfure d'hydrogène, est également observée. Le changement d'état du sulfure d'hydrogène est également bien prédit. Dans cet état, la tension interfaciale et la masse volumique n'augmente presque plus avec la pression du système.

Cependant, même si les résultats obtenus dans cette étude montrent une concordance globale avec les valeurs expérimentales, les valeurs de masse volumique des phases gazeuses sont sous-estimées à forte pression, et les valeurs de tension interfaciale ne présentent pas une évolution stable avec la pression. Ceci prouve la difficulté d'étudier de tels systèmes complexes par simulation moléculaire.

5 Conclusions

Tout au long de cette partie, différentes méthodes ont été mises en oeuvre pour prédire des valeurs de tension interraciale de systèmes de type gaz / eau et gaz / huile par simulation moléculaire. L'étude des équilibres liquide / vapeur des corps purs SO_2 , O_2 , N_2 et Ar a permis de voir l'efficacité des méthodes de Monte Carlo pour

Chapitre 4. Etude de systèmes multi-constituants en équilibre liquide / gaz

traiter ce type de systèmes. Les résultats obtenus sont très satisfaisants, et ont permis de montrer l'importance du choix des modèles moléculaires pour obtenir de bonnes prédictions.

L'étude des systèmes gaz / huile de type gaz acide / alcane linéaire a montré que les méthodes de Monte Carlo peuvent aussi traiter des équilibres binaires. La prédiction des masses volumiques et des compositions de chaque phase a été satisfaisante, tout comme les prédictions de tension interfaciale. Il faut cependant rester vigilant quant au choix des potentiels et aux lois de mélanges qui modifient de manière importante les résultats pouvant être obtenus. Ce genre de simulation permet comme dans le cas des systèmes $\text{H}_2\text{S}+n$ -pentane de prédire des valeurs de tension interfaciale.

Le premier système ternaire étudié a été le systèmes $\text{H}_2\text{O} / \text{N}_2+\text{CH}_4$. Malgré la simplicité des mélanges, composés de gaz très très peu solubles dans l'eau, les méthodes de Monte Carlo n'ont pas suffi pour étudier ces systèmes. C'est l'échantillonnage plus rapide des méthodes de dynamique moléculaire qui a permis de prédire des valeurs fiables de tension interfaciale pour ces systèmes.

L'étude de systèmes ternaires $\text{H}_2\text{O} / \text{CO}_2+\text{H}_2\text{S}$ a montré à quel point les méthodes de simulation employées doivent être choisies en fonction du système à étudier. Pour ces derniers, les méthodes de Monte Carlo ne permettent pas d'obtenir la solubilisation des espèces gazeuses au sein de la phase liquide. Les simulations de dynamique moléculaire réalisées aident à obtenir la solubilisation de ces dernières, sans toutefois atteindre les valeurs de solubilité expérimentales. Pour ces systèmes complexes, les valeurs expérimentales de tension interfaciale obtenues peuvent s'éloigner des valeurs expérimentales, même si l'évolution générale de la tension interfaciale avec la pression et la composition est globalement respectée.

Une des solutions pour traiter plus efficacement de tels systèmes multi-constituants pourrait être l'utilisation de nouveaux mouvement Monte Carlo, comme le mouvement de *displacement*, afin d'insérer plus facilement des molécules gazeuses dans les phases denses. Aussi, d'autres potentiels comme les potentiels gros grains pourraient donner de bons résultats avec des simulation moins coûteuses en temps de calcul.

Chapitre 5

Equilibres liquide / vapeur de saumures de chlorure de sodium : modèles polarisables et non-polarisables

La présence d'électrolytes dans les fluides rencontrés dans l'industrie pétrolière peut avoir des effets considérables sur les propriétés physico-chimiques de ces derniers. Au sein des réservoirs envisagés pour le stockage géologique du dioxyde de carbone, l'eau présente est toujours accompagnée de sels. Ces solutions souvent très salines sont appelées des saumures. La salinité de ces dernières influe sur les tensions interfaciales entre l'eau mouillant la roche et les gaz présents, et donc par exemple sur les quantités de gaz qui peuvent être stockées sans qu'il y ait de risque de fuite par perçage capillaire dans les opérations de stockage des gaz.

Les valeurs expérimentales de tension interfaciale liquide / vapeur de saumure de nombreuses saumures sont disponibles dans la littérature. L'évolution de ces dernières avec la molalité en sel est souvent linéaire. Elle peut diminuer ou augmenter avec la molalité en fonction des ions. Pour comprendre les phénomènes interfaciaux de ces systèmes, il est malheureusement très complexe d'accéder expérimentalement à l'organisation locale des ions à l'interface. C'est pourquoi une approche plus théorique a été employée par différentes équipes pour étudier ces interfaces [147–164]. Les auteurs de ces études ont montré que la distribution des ions à l'interface était l'un des paramètres importants qui gouvernait les valeurs de tension interfaciale de ces systèmes. Une de leurs conclusions est que la polarisabilité de l'anion semble avoir une influence importante sur la distribution spatiale des ions à l'interface [147, 148, 151, 153, 165]. Il semble donc que les cations et les anions aient un

Chapitre 5. Equilibres liquide / vapeur de saumures de chlorure de sodium : modèles polarisables et non-polarisables

comportement différent à l'interface dans le cas de certains sels comme le chlorure de sodium ou l'iodure de sodium contrairement à d'autres sels comme le fluorure de potassium [155, 163].

La prédiction des tensions interfaciales de saumures par simulation moléculaire proposée dans ce chapitre a deux buts. Le premier, plus théorique, est d'essayer d'approfondir la compréhension des liens existant entre la tension interfaciale des saumures et les distributions spatiales des ions contenues dans celles-ci. Le second, plus pratique, est de développer des méthodes pour prédire les valeurs de tension interfaciale de ces systèmes afin de pouvoir réutiliser ces méthodes par la suite pour des mélanges plus complexes pour lesquels il n'existe pas de valeurs expérimentales disponibles.

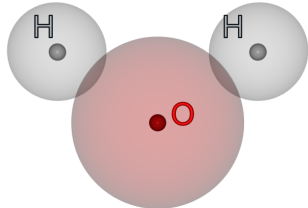
D'après la littérature, il semble que la polarisabilité des ions ait un effet important sur le comportement de ces derniers à l'interface. Certains modèles pour l'eau et les ions permettent de prendre en compte cette polarisabilité. Dans cette étude, plusieurs modèles sont donc utilisés : des modèles non-polarisables et des modèles polarisables. Le sel test choisi est le chlorure de sodium (NaCl). Des saumures sont étudiées à 298 K sur une gamme de molalités allant de l'eau douce jusqu'à la saturation qui est de 5,5 M à 298 K.

Ce chapitre est organisé de la manière suivante. Une première partie décrit les différents modèles non-polarisables et polarisables utilisés dans cette étude pour représenter l'eau et les ions Na^+ et Cl^- . Ensuite, une seconde partie détaille la méthodologie employée. Une troisième partie traite des résultats obtenus sur les équilibres liquide/vapeur d'eau pure avec les différents modèles d'eau choisis. Enfin, les parties suivantes présentent les résultats obtenus pour les simulations de saumures, concernant les prédictions des masses volumiques et des tensions interfaciales liquide / vapeur.

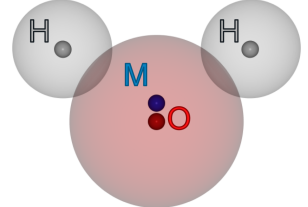
1 Modèles

1.1 Les modèles non-polarisables

Pour cette étude, deux modèles rigides non-polarisables ont été utilisés pour modéliser l'eau. Le premier est le modèle SPC/E [166] à trois centres de force développé par Berendsen. Le second est le modèle TIP4P/2005 [135] à quatre centres de force déjà utilisé pour les études des mélanges ternaires dans le chapitre précédent. Les représentations et les différents paramètres correspondant à ces deux modèles sont présentés sur la figure 5.1.



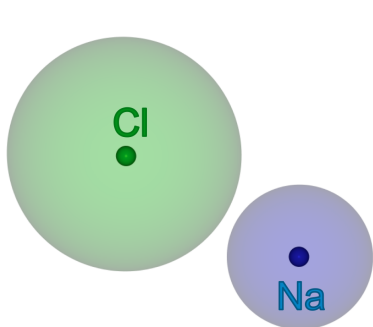
		Modèle SPC/E [166]		
		σ (Å)	ϵ/k_B (K)	q ($ e $)
O		3,166	78,205	-0,8476
H		0	0	0,4238
distance OH / (Å)		1,0		
angle H-O-H / (deg)		109,47		



		Modèle TIP4P/2005 [135]		
		σ (Å)	ϵ/k_B (K)	q ($ e $)
O		3,1589	93,2	0
H		0	0	0,5564
M		0	0	-1,1128
distance OH / (Å)		0,9572		
angle H-O-H / (deg)		104,52		
distance OM / (Å)		0,1546		

Figure 5.1 – ϵ et σ sont les paramètres de Lennard-Jones et q les charges partielles des différents centres de force des deux modèles non-polarisables TIP4P/2005 et SPC/E. k_B est la constante de Boltzmann.

Trois modèles de sel ont été testés pour modéliser les ions chlorure et sodium. Le premier est le modèle généraliste OPLS [57, 156, 167, 168]. Le second a été développé par Wheeler *et al.* [169], alors que le troisième est un potentiel récent optimisé pour reproduire les énergies libres d'hydratation. Il a été développé par Reif *et al.* [162]. Une représentation des ions et les différents paramètres correspondant à ces trois modèles sont présentés sur la figure 5.2.



	σ (Å)	ϵ/k_B (K)	q ($ e $)
	modèle OPLS [167]		
Na ⁺	1,8974	808,8	+1
Cl ⁻	4,41724	59,27	-1
	Wheeler <i>et al.</i> [169]		
Na ⁺	2,35	55,3	+1
Cl ⁻	4,42	54,2	-1
	Reif <i>et al.</i> [162]		
Na ⁺	4,0813	0,4656	+1
Cl ⁻	3,4711	217,37	-1

Figure 5.2 – ϵ et σ sont les paramètres de Lennard-Jones et q les charges des ions selon les trois modèles de sel non-polarisables. k_B est la constante de Boltzmann.

1.2 Les modèles polarisables

Il existe trois méthodes principales pour tenir compte de la polarisabilité dans des modèles atomistiques. La première est la méthode des dipôles induits [170–172]. Cette méthode utilise des dipôles en plus des charges ponctuelles. Ces nouveaux objets impliquent le calcul de nouvelles interactions charge-dipôle, dipôle-dipôle, et la gestion de ces dipôles au cours de la simulation. Cependant, cette méthode itérative est très coûteuse en temps de calcul et c’est pour cette raison qu’aucun modèle de ce type n’a été testé dans cette étude.

La seconde méthode est la méthode de fluctuation des charges partielles [157, 173–175]. Au lieu d’utiliser des charges constantes situées sur les centres de force de la molécule, cette méthode traite les charges comme des variables dépendant de la géométrie ou de l’environnement de chaque molécule. Cette méthode plus complexe que celle des charges constantes demande de gros efforts en terme de calculs, mais peut fournir de bons résultats. Cette méthode ne sera cependant pas non plus employée en raison de son coût trop important en temps de calcul.

La dernière méthode est la méthode d’oscillateur Drude [176–183], aussi nommé core-shell. Cette méthode consiste à utiliser une charge ponctuelle mobile sans masse (particule Drude) reliée à une autre charge de la molécule via un ressort harmonique. En l’absence de champ électrique extérieur (dû à d’autres particules chargées ou un champ électrique externe), le ressort reste à sa position de repos afin de minimiser l’énergie totale du système. La particule Drude et celle à laquelle elle est reliée sont alors confondues. Lorsqu’un champ électrique est présent, la particule Drude

se place à l'endroit où l'énergie est minimale, créant donc un dipôle plus ou moins grand avec la particule à laquelle elle est reliée. Pour déterminer la position optimale de la particule Drude, plusieurs approches sont possibles. Des solutions coûteuses de SCF (Self Consistent Field) permettent de faire converger les positions de toutes les particules Drude du système vers les meilleures positions. Dans cette étude, c'est une solution moins coûteuse en temps de calcul qui consiste à lester la particule Drude d'une très légère masse qui a été utilisée.

Modèle polarisable SWM4-DP [181]			
	σ (Å)	ϵ/k_B (K)	q ($ e $)
O	3,1830	103,51	-1,77185
H	0	0	0,55370
M	0	0	-1,10740
D	0	0	1,77185
distance OH / (Å)	0,9572		
angle H-O-H / (deg)	104,52		
distance OM / (Å)	0,23808		
k_D/k_B / (K/Å ²)	503247		
Modèle polarisable SWM4-NDP [182]			
	σ (Å)	ϵ/k_B (K)	q ($ e $)
O	3,18395	106,15	1,71636
H	0	0	0,55733
M	0	0	-1,11466
D	0	0	-1,71636
distance OH / (Å)	0,9572		
angle H-O-H / (deg)	104,52		
distance OM / (Å)	0,24034		
k_D/k_B / (K/Å ²)	503247		

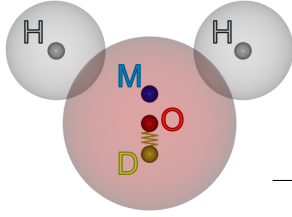


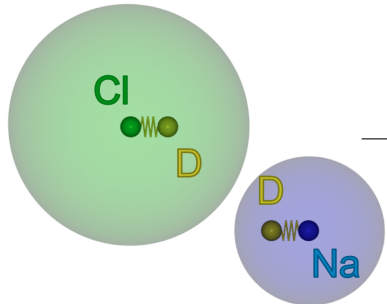
Figure 5.3 — ϵ et σ sont les paramètres de Lennard-Jones et q les charges partielles des différents centres de force des deux modèles polarisables SWM4-DP et SWM4-NDP. k_B est la constante de Boltzmann.

Pour cette étude, seuls des modèles de type core-shell ont été testés. En effet, cette méthode est de loin la manière la moins coûteuse en temps de calcul pour considérer la polarisabilité. De plus, cette technique n'ajoute que des termes additifs de paires dans les calculs énergétiques, avec seulement de nouvelles charges qui interagissent et des potentiels harmoniques pour les ressorts des particules Drude. Ainsi, les expressions de l'énergie à longues distances et de la tension interfaciale

Chapitre 5. Equilibres liquide / vapeur de saumures de chlorure de sodium : modèles polarisables et non-polarisables

peuvent être conservées.

Il existe plusieurs modèles de type Drude qui ont été développés pour modéliser l'eau. Les modèles SWM4-DP [181] et SWM4-NDP [182] sont deux modèles rigides à quatre centres de force associés à une particule Drude, développés par Lamoureux *et al.* à partir des années 2000. Ces deux modèles diffèrent surtout au niveau du signe de la charge de la particule Drude. Ce sont ces deux modèles qui ont été choisis pour modéliser l'eau. Une représentation du modèle atomistique et les différents paramètres correspondant à ces deux modèles sont présentés sur la figure 5.3. Un autre modèle très récent, nommé SWM6 [184], modélise l'eau grâce à non plus quatre mais six centres de force en plus de la particule Drude. Le choix de ne pas tester cet autre modèle polarisable a été effectué en considérant le temps de calcul supplémentaire généré par l'ajout de ces deux centres de force.



	σ (Å)	ϵ/k_B (K)	q ($ e $)
modèle AH-DP [183]			
Na ⁺	2,5836	15,84	+0,312
D	0	0	0,688
Cl ⁻	4,3832	38,50	-4,46
D	0	0	3,46
modèle AH-NDP [185]			
Na ⁺	2,9234	15,84	+1,688
D	0	0	-0,688
Cl ⁻	4,9630	36,19	+2,46
D	0	0	-3,46
$k_D/k_B / (K/\text{Å}^2)$	503584		

Figure 5.4 – ϵ et σ sont les paramètres de Lennard-Jones et q les charges des ions selon les deux modèles de sel polarisables. k_B est la constante de Boltzmann.

Deux modèles core-shell d'ions polarisables ont été utilisés pour modéliser les ions chlorure et sodium. Il s'agit des modèles AH-DP [183] et AH-NDP [185], correspondant respectivement aux modèles SWM4-DP [181] et SWM4-NDP [182] pour l'eau. Ces modèles ont été optimisés pour fonctionner ensemble. Ces deux modèles de sel diffèrent comme pour l'eau par le signe de la charge portée par la particule

Drude. Une représentation atomistique et les différents paramètres correspondant à ces deux modèles sont présentés sur la figure 5.4.

2 Méthodologie

Dans la littérature, relativement peu d'études en simulation moléculaire ont été menées concernant la dépendance de la tension interfaciale de saumures avec la molalité en sel [150, 186–189]. Ceci est probablement dû à la difficulté de stabiliser les interfaces et de calculer correctement la tension interfaciale pour ces systèmes.

Le choix du type de simulation moléculaire s'est porté sur la dynamique moléculaire pour des raisons pratiques. Un ion en phase aqueuse est entouré par quelques molécules d'eau assez proches, avec lesquelles il interagit de manière assez forte. Ces molécules d'eau forment sa sphère de solvation. Si ces simulations avaient été effectuées en simulation de type Monte Carlo, il aurait fallu faire translater les ions au sein du système pour échantillonner les degrés de liberté d'une saumure. Cependant, déplacer un ion sans sa sphère de solvation crée une forte élévation de l'énergie du système, ce qui conduit à une faible probabilité d'acceptation du mouvement. Il serait donc difficile avec de simples mouvements de translation d'arriver à déplacer les ions afin d'explorer convenablement l'espace des configurations. Pour y parvenir, il faudrait utiliser des mouvements plus complexes de type "cluster move", qui consistent à déplacer lors d'un mouvement de Monte Carlo un ion et sa sphère de solvation en même temps. Cependant, la dynamique moléculaire a été choisie pour cette étude car elle permet à chaque pas de simulation de déplacer l'intégralité des molécules du système, et donc simultanément les ions et leur sphère de solvation associée.

Les systèmes initiaux sont des boîtes cubiques de 40 Å de côté dans lesquelles sont présentes 2000 molécules d'eau et entre 0 et 200 ions chlorure et sodium selon la molarité désirée. Après une pré-équilibration de 2 ns dans l'ensemble statistique NPT à 1 bar, les boîtes sont étendues à 120 Å selon l'axe z . Une phase d'équilibration de 2 ns en NVT permet d'équilibrer le système complet. Enfin, une phase d'acquisition de 5 à 10 ns permet de conserver 50000 configurations qui servent au

calcul des grandeurs souhaitées.

Le programme utilisé pour réaliser les simulations est le programme académique DL_POLY [137] qui contient les algorithmes nécessaires à l'utilisation des modèles core-shell. Le pas de temps utilisé est 1 fs, et le thermostat choisi est celui de Nosé-Hoover [54], avec un paramètre de couplage de 0,5 fs. Les interactions sont calculées jusqu'à un rayon de coupure de 12 Å, et au-delà les interactions sont estimées grâce aux termes de corrections à longues distances. La sommation d'Ewald est utilisée pour calculer l'énergie électrostatique.

3 Equilibres liquide / vapeur de l'eau pure

Avant d'étudier des saumures, il est indispensable de tester la capacité des modèles choisis pour l'eau à prédire les valeurs de tension interfaciale avec le protocole de simulation choisi. En effet, les résultats peuvent sensiblement varier d'une étude à l'autre, en fonction des tailles de système, des rayons de coupure choisis, des corrections à longues distances, et des autres paramètres de la simulation en général. C'est pour cette raison que ce sont des équilibres liquide / vapeur de l'eau pure qui sont tout d'abord réalisés dans cette étude. La prédiction satisfaisante de l'enveloppe de phase et des tensions interfaciales seront les critères qui détermineront la qualité des modèles et de la méthode employée.

Les modèles non-polarisables choisis, TIP4P/2005 et SPC/E, ont de nombreuses fois été testés dans ce but. Concernant les deux modèles polarisables choisis, SWM4-DP et SWM4-NDP, la prédiction de la tension interfaciale n'a été effectuée qu'à une température de 298 K lors des développements respectifs de ces modèles [181, 182].

La figure 5.6 présente les quatre enveloppes de phase obtenues avec les différents modèles d'eau testés. Elles sont comparées aux valeurs de la littérature [118] et les valeurs obtenues par Caldwell [190] avec son modèle polarisable nommé POL3. Les valeurs de masse volumique obtenues avec le modèle non-polarisable TIP4P/2005 sont les plus proches des valeurs expérimentales, avec des écarts de moins de 5 % sur l'ensemble de la gamme de température. Les simulations réalisées avec le modèle non-polarisable SPC/E donnent des résultats moins satisfaisants, en particulier à

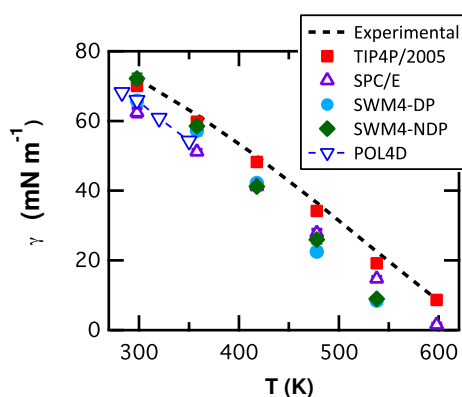


Figure 5.5 – Comparaison des tensions interfaciales obtenues par simulation moléculaire avec les 4 modèles choisis et les données de la littérature [118].

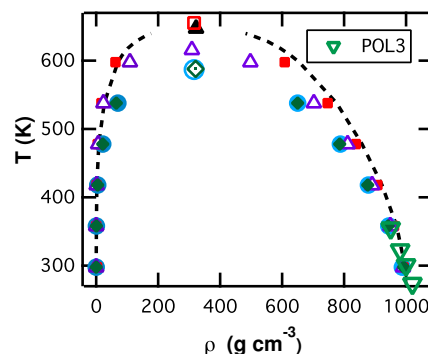


Figure 5.6 – Comparaison des enveloppes de phase obtenues par simulation moléculaire avec les quatre modèles choisis et les données de la littérature [118]. Suite de la légende sur la figure ci-contre.

haute température. Cependant, ces résultats sont meilleurs que ceux obtenus avec les modèles polarisables. Les deux modèles polarisables SWM4-DP et SWM4-NDP conduisent sensiblement aux mêmes résultats, montrant tout d'abord que le signe de la particule Drude n'a pas d'influence significative sur les masses volumiques. Les résultats obtenus à basse température (298 K) sont en accord avec les données de la littérature (moins de 3 % d'écart par rapport à l'expérience), et donc avec les résultats obtenus avec les modèles non-polarisables. Cependant, les modèles polarisables sous-estiment les masses volumiques à haute température (jusque 15 % d'écart). Dans l'intervalle de température restreint où le modèle POL3 a été testé (300 à 360 K), il apparaît que ce modèle polarisable fournisse des résultats comparables à ceux obtenus avec les modèles polarisables SWM4-DP et SWM4-NDP.

La figure 5.5 présente les valeurs de tension interfaciale obtenues avec les différents modèles de l'eau. Elles sont comparées sur la même figure aux valeurs de la littérature [118] et à celles obtenues par Viererblova avec le modèle polarisable POL4D [191]. Ce modèle est un modèle de l'eau à 5 sites, polarisable, paramétré sur des valeurs de masse volumiques de l'eau liquide et solide, les enthalpies de fusion et vaporisation mais aussi des valeurs de diffusion. Le tableau 5.1 récapitule les valeurs obtenues selon la méthode de calcul de la tension interfaciale employée. Le premier point qui a été vérifié est l'accord entre les résultats obtenus pour le calcul de la tension interfaciale avec les différentes méthodes. La contribution de la correction

Chapitre 5. Equilibres liquide / vapeur de saumures de chlorure de sodium : modèles polarisables et non-polarisables

T (K)	γ_{KB}		γ_{IK}		γ_{TA}		γ_{KBZ}		$< \gamma >$	$\gamma_{exp.}$
	γ_{LRC}	γ	γ_{LRC}	γ	γ_{LRC}	γ	γ_{LRC}	γ		
modèle non-polarisable TIP4P/2005										
298	1, 9 ₁	69, 6 ₁₁	2, 6 ₁	70, 3 ₁₁	1, 8 ₁	70, 3 ₁₁	2, 2 ₁	69, 9 ₁₁	70, 0 ₁₁	72, 2
358	1, 8 ₁	59, 4 ₁₂	2, 5 ₁	60, 0 ₁₂	1, 6 ₁	60, 1 ₁₂	2, 0 ₁	59, 6 ₁₂	59, 8 ₁₂	61, 8
418	1, 6 ₁	47, 9 ₉	2, 2 ₁	48, 5 ₉	1, 5 ₁	48, 5 ₉	1, 8 ₁	48, 1 ₉	48, 3 ₉	49, 8
478	1, 3 ₁	34, 0 ₇	1, 8 ₁	34, 4 ₇	1, 2 ₁	34, 3 ₇	1, 5 ₁	34, 1 ₇	34, 2 ₇	36, 6
538	1, 0 ₁	19, 0 ₄	1, 3 ₁	19, 3 ₄	0, 9 ₁	19, 3 ₄	1, 1 ₁	19, 1 ₄	19, 2 ₄	22, 5
598	0, 5 ₁	8, 6 ₂	0, 7 ₁	8, 7 ₂	0, 5 ₁	8, 7 ₂	0, 6 ₁	8, 6 ₂	8, 7 ₂	8, 8
modèle non-polarisable SPC/E										
298	1, 0 ₁	62, 2 ₁₂	1, 3 ₁	62, 6 ₁₂	0, 8 ₁	62, 5 ₁₂	1, 1 ₁	62, 4 ₁₂	62, 4 ₁₂	72, 2
358	0, 8 ₁	51, 0 ₆	1, 2 ₁	51, 3 ₆	0, 7 ₁	51, 3 ₆	1, 0 ₁	51, 1 ₆	51, 2 ₆	61, 8
418	0, 7 ₁	41, 1 ₆	1, 0 ₁	41, 3 ₆	0, 6 ₁	41, 3 ₆	0, 8 ₁	41, 2 ₆	41, 2 ₆	49, 8
478	0, 5 ₁	27, 7 ₁₀	0, 7 ₁	27, 9 ₁₀	0, 5 ₁	27, 9 ₁₀	0, 6 ₁	27, 8 ₁₀	27, 9 ₁₀	36, 6
538	0, 3 ₁	14, 7 ₆	0, 5 ₁	14, 8 ₆	0, 3 ₁	14, 8 ₆	0, 4 ₁	14, 8 ₆	14, 8 ₆	22, 5
598	0, 1 ₁	1, 5 ₄	0, 1 ₁	1, 5 ₄	0, 1 ₁	1, 5 ₄	0, 1 ₁	1, 5 ₄	1, 5 ₄	8, 8
modèle polarisable SWM4-DP										
298	1, 3 ₁	65, 5 ₁₄	1, 8 ₁	66, 0 ₁₄	1, 1 ₁	66, 0 ₁₄	1, 5 ₁	65, 7 ₁₄	65, 8 ₁₄	72, 2
358	1, 1 ₁	57, 0 ₁₅	1, 5 ₁	57, 4 ₁₅	1, 0 ₁	57, 4 ₁₅	1, 3 ₁	57, 1 ₁₅	57, 2 ₁₅	61, 8
418	0, 9 ₁	42, 0 ₆	1, 3 ₁	42, 4 ₆	0, 8 ₁	42, 3 ₆	1, 0 ₁	42, 1 ₆	42, 2 ₆	49, 8
478	0, 6 ₁	22, 4 ₁₁	0, 9 ₁	22, 6 ₁₁	0, 6 ₁	22, 6 ₁₁	0, 7 ₁	22, 5 ₁₁	22, 5 ₁₁	36, 6
538	0, 4 ₁	8, 5 ₁₀	0, 5 ₁	8, 6 ₁₀	0, 4 ₁	8, 6 ₁₀	0, 4 ₁	8, 5 ₁₀	8, 5 ₁₀	22, 5
modèle polarisable SWM4-NDP										
298	1, 3 ₁	71, 9 ₁₅	1, 8 ₁	72, 4 ₁₅	1, 2 ₁	72, 4 ₁₅	1, 5 ₁	72, 1 ₁₅	72, 2 ₁₅	72, 2
358	1, 2 ₁	58, 3 ₁₀	1, 6 ₁	58, 7 ₁₀	1, 0 ₁	58, 7 ₁₀	1, 3 ₁	58, 4 ₁₀	58, 5 ₁₀	61, 8
418	0, 9 ₁	41, 0 ₆	1, 3 ₁	41, 3 ₆	0, 8 ₁	41, 3 ₆	1, 1 ₁	41, 1 ₆	41, 2 ₆	49, 8
478	0, 6 ₁	25, 9 ₁₂	0, 9 ₁	26, 1 ₁₂	0, 6 ₁	26, 1 ₁₂	0, 7 ₁	26, 0 ₁₂	26, 0 ₁₂	36, 6
538	0, 4 ₁	8, 9 ₅	0, 5 ₁	9, 1 ₅	0, 4 ₁	9, 1 ₅	0, 4 ₁	9, 0 ₅	9, 0 ₅	22, 5

Tableau 5.1 — Valeurs de tension interfaciale ($mN.m^{-1}$) des équilibres liquide-vapeur d'eau pure obtenues avec les quatre modèles d'eau testés. Les erreurs sont calculées selon la méthode des moyennes par bloc et sont donnés en indice des valeurs de tension interfaciale. 20, 8₁₉ signifie une valeur de tension interfaciale de $20, 8 \pm 1, 9 mN.m^{-1}$.

à longues distances dans les valeurs de tension interfaciale est assez faible, représentant environ 5 % de la valeur finale. Comme cela avait déjà été démontré dans la littérature [103, 104, 192], le modèle TIP4P/2005 donne de bonnes prédictions des tensions interfaciales quelle que soit la température (écart de moins de 5 %). Le modèle non-polarisable SPC/E donne des résultats nettement moins satisfaisants. Les valeurs obtenues sous-estiment systématiquement la tension interfaciale expérimentale d'une dizaine de $mN.m^{-1}$, ce qui conduit aux plus fortes températures à des écarts de plus de 30 %.

Les valeurs de tension interfaciale obtenues avec les deux modèles polarisables sont très proches les unes des autres. Elles présentent des écarts de moins de 8 % avec les valeurs expérimentales à faible température, mais sous-estiment de plus en plus la tension interfaciale vers les hautes températures. Il est important de préciser que ces modèles ont été optimisés à des températures aux alentours de 298 K. N'étant pas paramétrés pour fonctionner aux températures proches du point critique, il semble donc normal d'observer des écarts avec les valeurs expérimentales pour ces modèles polarisables. Le modèle polarisable POL4D ne fournit pas de meilleures prédictions de la tension interfaciale. Les valeurs disponibles dans la littérature montrent une sous-estimation de la tension interfaciale d'un peu moins de 10% à faible température, conforme à la valeur annoncée par les créateurs de ce modèle (7%).

En conclusion de cette étude, les modèles d'eau polarisables choisis ne permettent pas de prédire de manière satisfaisante les tensions interfaciales et les masses volumiques de l'eau pure à haute température (au-delà de 450 K). A ces températures, les modèles non-polarisables, et surtout le modèle TIP4P/2005, donne des résultats très proches des valeurs expérimentales. A plus basse température (entre 298 et 450 K), les modèles polarisables donnent de bons résultats proches de l'expérience, tout comme les modèles non-polarisables. Cependant, les modèles polarisables ont l'inconvénient de multiplier par deux ou trois les temps de calcul par rapport à un modèle non-polarisable comme TIP4P/2005.

L'ensemble des modèles testés donnant de bonnes prédictions des équilibres liquide / vapeur de l'eau pure à 298 K, tous peuvent donc être utilisés pour étudier des équilibres de saumures de chlorure de sodium à cette même température.

4 Masses volumiques de saumures de chlorure de sodium

La bonne prédiction des masses volumiques de saumures à 298 K est un des critères choisis pour juger de la qualité des modèles. Après la phase de pré-équilibration dans l'ensemble statistique NPT, les boîtes de simulation cubiques ont un volume stable. Plusieurs combinaisons de modèles ont été testées pour l'eau et les sels. Certaines ne combinent que des modèles non-polarisables, d'autres que polarisables, ou des mélanges d'un modèle d'eau non-polarisable avec un modèle de sel polarisable. La matrice des combinaisons de modèles est présentée dans la légende de la figure 5.7. Les valeurs de masse volumique des saumures de chlorure de sodium obtenues sur une large gamme de molalités (0 - 5,2 mol.kg⁻¹) avec les différentes combinaisons de modèles sont fournies sur la même figure.

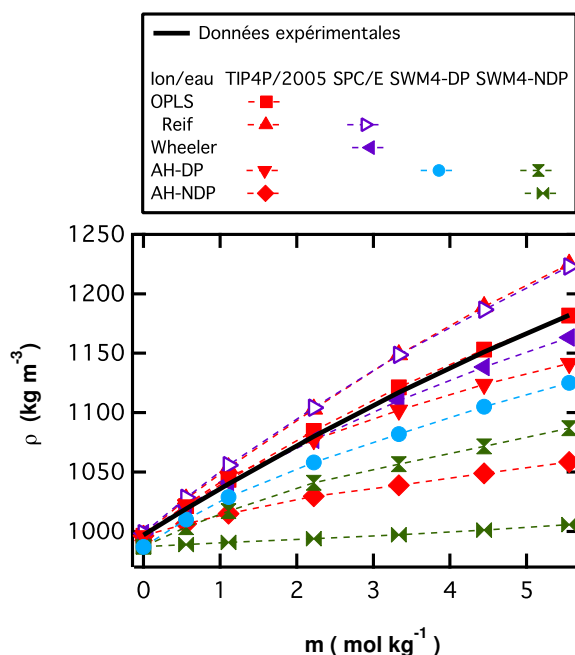


Figure 5.7 – Masses volumiques de saumures obtenues par simulation moléculaire et expérimentalement [193].

Tout d'abord, la combinaison de modèles donnant les résultats les plus proches des masses volumiques expérimentales [193] est celle qui combine le modèle TIP4P/2005 pour l'eau et le modèle OPLS pour le sel (écart moyen de seulement 0,2 %). La combinaison des modèles SPC/E et Wheeler donne également de bons résultats (écart

5.5 Tensions interfaciales liquide / vapeur de saumures de chlorure de sodium

moyen de 0,6 %), tout particulièrement aux faibles molalités (écart moyen de 0,2 % jusqu'à 3 M). Le modèle non-polarisable de Reif pour le sel conduit à une surestimation des masses volumiques quel que soit le modèle utilisé pour l'eau (surestimation de 2 % environ).

Concernant les modèles polarisables, ils conduisent dans l'ensemble à une forte sous-estimation des masses volumiques des saumures. Les meilleurs résultats sont obtenus pour la combinaison des modèles SWM4-DP et AH-DP qui sous-estiment les valeurs expérimentales de 1,5 %. Avec les autres modèles, la sous-estimation peut atteindre 7,9 %, comme dans le cas de la combinaison SWM4-NDP et AH-NDP. Puisque les modèles d'eau polarisables testés arrivent à prédire convenablement les masses volumiques de l'eau pure, il semble que les modèles d'ions ne permettent pas de prédire correctement les masses volumiques des saumures, ou que le choix des paramètres croisés n'ait pas été choisi de manière optimale. En conclusion, les combinaisons de modèles non-polarisables sont les plus efficaces pour prédire correctement l'élévation de la masse volumique avec la molalité en sel.

5 Tensions interfaciales liquide / vapeur de saumures de chlorure de sodium

Les prédictions de tension interfaciale des saumures par simulation moléculaire qui suivent sont décomposées en deux parties. La première partie traite des prédictions réalisées à partir de modèles non-polarisables, alors que la seconde traite des résultats obtenus avec des modèles polarisables.

5.1 Modèles de sel non-polarisables

Quatre combinaisons de modèles non-polarisables ont été testées à cinq molalités différentes pour la prédiction des tensions interfaciales. Le tableau 5.2 récapitule les valeurs obtenues.

Avant d'étudier l'évolution de la tension interfaciale avec la molalité en sel, il est indispensable de définir la manière avec laquelle la molalité de chaque système simulé est déterminée. En effet, dans le cas des systèmes qui ont servi aux calculs

Chapitre 5. Equilibres liquide / vapeur de saumures de chlorure de sodium : modèles polarisables et non-polarisables

m	γ_{KB}		γ_{IK}		γ_{TA}		γ_{KBZ}		$< \gamma >$
	γ_{LRC}	γ	γ_{LRC}	γ	γ_{LRC}	γ	γ_{LRC}	γ	
TIP4P/2005 + OPLS									
0	1, 3 ₁	68, 2 ₁₁	1, 5 ₁	68, 6 ₁₀	1, 1 ₁	68, 6 ₁₂	1, 3 ₁	68, 4 ₁₂	68, 4 ₁₁
0,66	1, 3 ₁	69, 8 ₁₅	1, 6 ₁	70, 2 ₁₆	1, 2 ₁	70, 2 ₁₆	1, 3 ₁	69, 9 ₁₅	70, 0 ₁₆
1,4	1, 4 ₁	70, 2 ₁₉	1, 7 ₁	70, 7 ₁₈	1, 2 ₁	70, 7 ₂₀	1, 4 ₁	70, 4 ₁₉	70, 5 ₂₀
2,7	1, 5 ₁	73, 2 ₁₉	1, 8 ₁	73, 8 ₁₈	1, 3 ₁	73, 7 ₂₀	1, 5 ₁	73, 4 ₁₉	73, 5 ₁₉
4,2	1, 6 ₁	75, 8 ₁₇	1, 9 ₁	76, 4 ₁₈	1, 4 ₁	76, 4 ₂₀	1, 6 ₁	76, 1 ₁₉	76, 1 ₁₇
5,3	1, 7 ₁	79, 8 ₁₇	2, 0 ₁	80, 4 ₁₈	1, 4 ₁	80, 4 ₂₀	1, 7 ₁	80, 1 ₁₉	80, 1 ₂₆
TIP4P/2005 + Reif									
0	1, 3 ₁	68, 2 ₁₁	1, 5 ₁	68, 6 ₁₀	1, 0 ₁	68, 6 ₁₂	1, 3 ₁	68, 4 ₁₂	68, 4 ₁₁
0,74	1, 3 ₁	68, 0 ₁₅	1, 6 ₁	68, 4 ₁₆	1, 0 ₁	68, 4 ₁₆	1, 3 ₁	68, 2 ₁₅	68, 2 ₁₀
1,4	1, 4 ₁	70, 5 ₁₉	1, 7 ₁	71, 0 ₁₈	1, 1 ₁	71, 0 ₂₀	1, 4 ₁	70, 7 ₁₉	70, 8 ₈
2,8	1, 5 ₁	71, 7 ₁₉	1, 8 ₁	72, 2 ₁₈	1, 1 ₁	72, 2 ₂₀	1, 5 ₁	71, 9 ₁₉	72, 0 ₆
4,2	1, 5 ₁	74, 1 ₁₇	1, 8 ₁	74, 6 ₁₈	1, 2 ₁	74, 5 ₂₀	1, 5 ₁	74, 3 ₁₉	74, 4 ₈
5,7	1, 6 ₁	76, 6 ₁₇	1, 9 ₁	77, 1 ₁₈	1, 2 ₁	77, 2 ₂₀	1, 6 ₁	76, 8 ₁₉	76, 9 ₁₀
SPC/E + Wheeler									
0	1, 1 ₁	62, 2 ₁₁	1, 3 ₁	62, 6 ₁₀	0, 8 ₁	62, 3 ₁₂	1, 1 ₁	62, 3 ₁₂	62, 4 ₁₂
0,71	1, 1 ₁	63, 4 ₂₀	1, 3 ₁	63, 7 ₁₆	0, 8 ₁	63, 8 ₁₆	1, 1 ₁	63, 5 ₂₂	63, 6 ₂₁
1,3	1, 2 ₁	64, 5 ₁₆	1, 4 ₁	64, 9 ₁₄	0, 9 ₁	64, 9 ₁₅	1, 2 ₁	64, 6 ₁₆	64, 7 ₁₅
2,6	1, 2 ₁	66, 6 ₁₉	1, 5 ₁	67, 0 ₁₄	0, 9 ₁	67, 0 ₁₅	1, 2 ₁	66, 7 ₁₆	66, 8 ₁₆
3,8	1, 2 ₁	68, 9 ₁₇	1, 5 ₁	69, 3 ₁₂	0, 9 ₁	69, 3 ₁₀	1, 2 ₁	69, 0 ₁₀	69, 1 ₁₁
5,2	1, 3 ₁	71, 2 ₁₇	1, 5 ₁	71, 6 ₁₃	1, 0 ₁	71, 6 ₁₅	1, 3 ₁	71, 3 ₁₄	71, 4 ₁₅
SPC/E + Reif									
0	1, 1 ₁	62, 2 ₁₁	1, 3 ₁	62, 6 ₁₀	0, 8 ₁	62, 5 ₁₂	1, 1 ₁	62, 3 ₁₂	62, 4 ₁₂
0,70	1, 1 ₁	62, 0 ₁₅	1, 3 ₁	62, 5 ₁₆	0, 9 ₁	62, 4 ₁₆	1, 1 ₁	62, 1 ₁₇	62, 2 ₁₇
1,3	1, 2 ₁	63, 7 ₁₆	1, 4 ₁	64, 1 ₁₅	0, 9 ₁	64, 1 ₁₆	1, 2 ₁	63, 8 ₁₆	63, 2 ₁₆
2,8	1, 2 ₁	66, 3 ₁₇	1, 5 ₁	66, 7 ₁₆	0, 9 ₁	66, 7 ₁₆	1, 2 ₁	66, 4 ₁₆	66, 5 ₁₇
4,5	1, 2 ₁	67, 8 ₁₇	1, 5 ₁	68, 3 ₁₉	1, 0 ₁	68, 2 ₁₇	1, 2 ₁	68, 0 ₁₈	68, 1 ₁₈

Tableau 5.2 – Valeurs de tension interfaciale (mN.m^{-1}) des saumures obtenues avec les quatre combinaisons de modèles non-polarisables. m est la molalité.

5.5 Tensions interfaciales liquide / vapeur de saumures de chlorure de sodium

des masses volumiques à 1 bar, le système était homogène. La molalité était donc la même dans tout le système simulé. Au cours du calcul, avec l'allongement des boîtes de simulation selon l'axe z , une phase vapeur a été créée. Le système n'était donc plus homogène. Les ions et les molécules d'eau peuvent avoir des comportements spécifiques, en particulier à l'interface. La molalité devient donc une variable locale qui varie avec la coordonnée z . Cependant, il faut définir une molalité caractéristique du système pouvant être comparée à la molalité expérimentale. La molalité du système global correspond à la molalité du centre de la phase liquide, là où elle est homogène. Pour la calculer, il faut donc tracer les profils de molalité locale pour chaque système, et la moyenner sur toute la zone homogène du centre de la phase liquide.

La figure 5.8 montre l'évolution des tensions interfaciales de saumures avec la molalité en sel avec les quatre combinaisons de modèles non-polarisables. Afin de caractériser l'augmentation de la tension interfaciale de la saumure due à l'ajout de sel dans la solution, l'évolution de la tension interfaciale translatée $\Delta\gamma$ en fonction de la molalité en sel de la solution est représentée sur la figure 5.9. $\Delta\gamma$ correspond à la différence entre la tension interfaciale des saumures et la tension interfaciale de l'eau douce avec le même modèle : $\Delta\gamma = \gamma_{saumure} - \gamma_{eau}$.

Concernant les données expérimentales elles sont fournies dans la littérature par une relation linéaire fonction de la molalité. Ainsi, les deux droites expérimentales correspondent aux deux valeurs extrêmes de la pente $\frac{\Delta\gamma}{m}$ proposées par Pegram [153], m étant la molalité en sel.

Tout d'abord, pour les quatre combinaisons de modèles, la tension interfaciale semble augmenter linéairement avec la molalité. Cependant, les valeurs de tension interfaciale expérimentales sont systématiquement sous-estimées. Les deux combinaisons faisant intervenir le modèle TIP4P/2005 pour l'eau conduisent à une sous-estimation systématique de 5 mN.m^{-1} , et de 10 mN.m^{-1} pour les combinaisons avec le modèle SPC/E. Les prédictions de l'élévation de la tension interfaciale avec la molalité sont très bien prédites avec toutes les combinaisons de modèles non-polarisables. En effet, les points de la figure 5.9 suivent la pente des droites expérimentales. Ainsi, le choix du modèle de l'eau influence de manière quantitative la qualité des prédictions finales obtenues pour les saumures. En effet, la sous-estimation

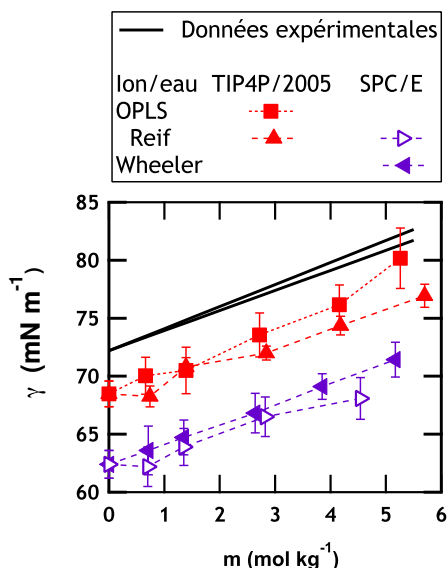


Figure 5.8 – Comparaison des tensions interfaciales obtenues par simulation pour les quatre combinaisons de modèles non-polarisables à 298 K et les données de la littérature.

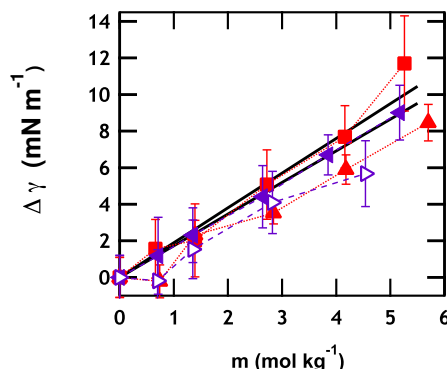


Figure 5.9 – Comparaison des tensions interfaciales traduites obtenues par simulation pour les quatre combinaisons de modèles non-polarisables à 298 K et les données de la littérature.

de la tension interfaciale de l'eau pure est conservée à toutes les molalités en sel quelle que soit la combinaison de modèles non-polarisables. Cette sous-estimation étant moins forte pour le modèle TIP4P/2005, cela explique le meilleur accord entre les valeurs obtenues avec ce modèle plutôt que les autres.

Pour combler cet écart, certains auteurs corrigent de manière systématique les tensions interfaciales prédites pour les mélanges contenant de l'eau avec l'erreur connue sur les tensions interfaciales de l'eau pure, supposée constante. En conclusion, c'est donc la combinaison de modèle TIP4P/2005 - OPLS qui est la plus performante pour étudier les saumures NaCl à 298 K. En effet, cette combinaison permet de bonnes prédictions des masses volumiques des saumures, ainsi que des tensions interfaciales.

5.2 Modèles de sel polarisables

Cinq combinaisons employant des modèles de sel polarisables ont été testées. Certains modèles ont été testés avec le modèle d'eau non-polarisable TIP4P/2005,

5.5 Tensions interfaciales liquide / vapeur de saumures de chlorure de sodium

afin de voir si le fait de ne considérer que la polarisation des ions pouvait être suffisante. Les autres modèles utilisent l'un des deux modèles core-shell choisis pour l'eau. La matrice des combinaisons réalisées est présentée sur la figure 5.10, ainsi que les valeurs obtenues à chaque molalité pour chaque combinaison. Ces valeurs sont détaillées dans les tableaux 5.3 et 5.4 .

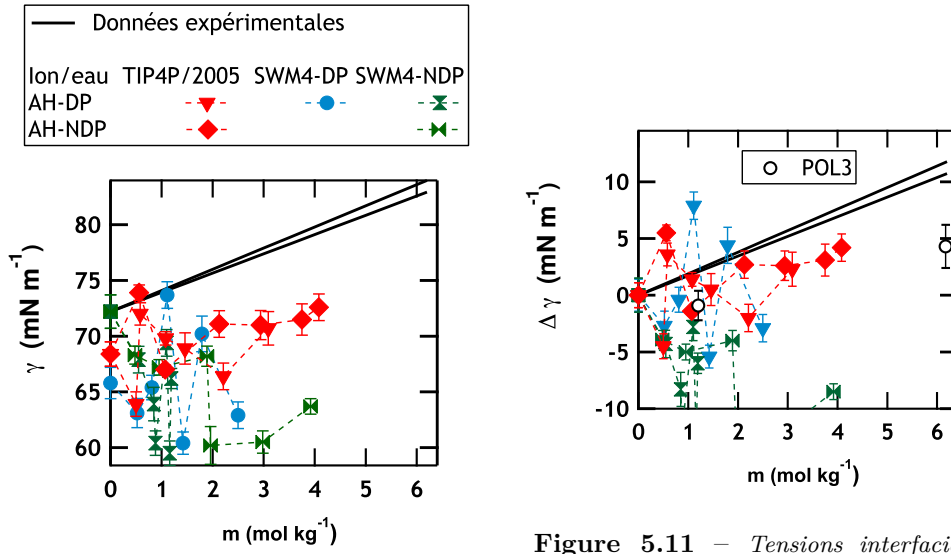


Figure 5.10 – Tensions interfaciales obtenues à 298 K par simulation moléculaire et expérimentalement.

Figure 5.11 – Tensions interfaciales traduites obtenues à 298 K par simulation moléculaire et expérimentalement. Les cercles ouverts correspondent aux valeurs obtenues avec le modèle POL3.

Tout d'abord, il semble que l'utilisation d'un modèle polarisable de type core-shell pour les ions, qu'il soit couplé à un modèle polarisable pour l'eau ou non, ne permet visiblement pas de reproduire l'augmentation de la tension interfaciale avec la molalité. Seule la combinaison TIP4P/2005 et AH-NDP permet de reproduire une légère augmentation de la tension interfaciale, mais plus faible que celle attendue. Les valeurs de la littérature obtenues avec le modèle POL3 ne donnent pas de meilleurs résultats. A première vue, on pourrait penser à une convergence insuffisante de la tension interfaciale. Cependant, les vérifications habituelles prouvent le contraire. Les profils de pression, d'intégration de la tension interfaciales sont stables dans les phases, et chaque interface contribue de manière égale à la valeur finale. De plus, les moyennes de tension interfaciale de chaque bloc d'ensemble convergent vers la même valeur.

Chapitre 5. Equilibres liquide / vapeur de saumures de chlorure de sodium : modèles polarisables et non-polarisables

m	γ_{KB}		γ_{IK}		γ_{TA}		γ_{KBZ}		$< \gamma >$
	γ_{LRC}	γ	γ_{LRC}	γ	γ_{LRC}	γ	γ_{LRC}	γ	
TIP4P/2005 + AH-DP									
0	1, 3 ₁	68, 2 ₁₁	1, 5 ₁	68, 6 ₁₁	1, 0 ₁	68, 6 ₁₁	1, 3 ₁	68, 4 ₁₁	68, 4 ₁₁
0,5	1, 3 ₁	63, 7 ₁₁	1, 6 ₁	64, 1 ₁₁	1, 0 ₁	64, 1 ₁₁	1, 3 ₁	63, 9 ₁₁	63, 9 ₁₁
0,58	1, 3 ₁	71, 7 ₁₀	1, 6 ₁	72, 2 ₁₀	1, 0 ₁	72, 2 ₁₀	1, 3 ₁	71, 9 ₁₀	72, 0 ₁₀
1,08	1, 3 ₁	69, 6 ₁₁	1, 5 ₁	70, 0 ₁₁	1, 0 ₁	70, 0 ₁₁	1, 3 ₁	69, 7 ₁₁	69, 8 ₆
1,46	1, 3 ₁	68, 6 ₁₄	1, 5 ₁	69, 1 ₁₄	1, 0 ₁	69, 1 ₁₄	1, 3 ₁	68, 8 ₁₄	68, 9 ₁₄
2,21	1, 3 ₁	66, 2 ₁₂	1, 5 ₁	66, 6 ₁₂	0, 9 ₁	66, 5 ₁₂	1, 3 ₁	66, 3 ₁₂	66, 4 ₁₂
3,09	1, 2 ₁	70, 5 ₁₅	1, 5 ₁	70, 9 ₁₅	0, 9 ₁	70, 9 ₁₅	1, 2 ₁	70, 7 ₁₅	70, 7 ₁₅
TIP4P/2005 + AH-NDP									
0	1, 3 ₁	68, 2 ₁₁	1, 5 ₁	68, 6 ₁₁	1, 0 ₁	68, 6 ₁₁	1, 3 ₁	68, 4 ₁₁	68, 4 ₁₁
0,56	1, 3 ₁	73, 7 ₇	1, 6 ₁	74, 1 ₇	1, 0 ₁	74, 1 ₇	1, 3 ₁	73, 8 ₇	73, 9 ₇
1,07	1, 3 ₁	66, 8 ₄	1, 6 ₁	67, 2 ₄	1, 0 ₁	67, 2 ₄	1, 3 ₁	67, 0 ₄	67, 0 ₄
2,13	1, 3 ₁	70, 9 ₁₂	1, 6 ₁	71, 3 ₁₂	1, 0 ₁	71, 3 ₁₂	1, 3 ₁	71, 1 ₁₂	71, 1 ₁₂
2,94	1, 3 ₁	70, 7 ₁₃	1, 5 ₁	71, 1 ₁₃	1, 0 ₁	71, 1 ₁₃	1, 3 ₁	70, 9 ₁₃	71, 0 ₁₃
3,75	1, 3 ₁	71, 3 ₁₄	1, 6 ₁	71, 7 ₁₄	1, 0 ₁	71, 7 ₁₄	1, 3 ₁	71, 4 ₁₄	71, 5 ₁₄
4,08	1, 3 ₁	72, 3 ₁₂	1, 5 ₁	72, 7 ₁₂	1, 0 ₁	72, 7 ₁₂	1, 3 ₁	72, 5 ₁₂	72, 6 ₁₂

Tableau 5.3 – Valeurs de tension interfaciale ($mN.m^{-1}$) des saumures obtenues avec les deux combinaisons eau non-polarisable - sel polarisable.

Une des particularités des simulations réalisées avec des modèles core-shell est la répartition des ions aux interfaces. La figure 5.12 montre des exemples de systèmes équilibrés obtenus avec des modèles non-polarisables et polarisables. La répartition des ions n'est pas la même. Avec des modèles non-polarisables, les ions sont répartis de manière homogène dans une zone centrale de la phase liquide, évitant la zone interfaciale sur quelques angströms. Avec des modèles core-shell, les ions se placent préférentiellement à l'interface et en moindre quantité au milieu de la phase liquide, comme cela avait déjà été montré dans la littérature [147, 150].

Les profils de concentration de chaque espèce présentés sur la figure 5.13 confirme l'observation précédente. Avec les modèles polarisables, les profils de concentration des ions présentent un pic à l'interface. Ces derniers sont d'ailleurs un peu plus importants et plus proches de l'interface pour l'anion. Il semble que la hauteur de ces pics soit proportionnelle à la molalité de la phase liquide.

La comparaison avec un profil de concentration de sel obtenu avec un modèle non-polarisable est présentée sur la figure 5.14. Le pic de concentration se situe là où

5.5 Tensions interfaciales liquide / vapeur de saumures de chlorure de sodium

m	$\gamma_{\mathbf{KB}}$		$\gamma_{\mathbf{IK}}$		$\gamma_{\mathbf{TA}}$		$\gamma_{\mathbf{KBZ}}$		$< \gamma >$
	γ_{LRC}	γ	γ_{LRC}	γ	γ_{LRC}	γ	γ_{LRC}	γ	
SWM4-DP + AH-DP									
0	1, 5 ₁	65, 5 ₁₄	1, 8 ₁	66, 0 ₁₄	1, 1 ₁	66, 0 ₁₄	1, 5 ₁	65, 7 ₁₄	65, 8 ₁₄
0,52	1, 5 ₁	62, 7 ₁₃	1, 8 ₁	63, 2 ₁₃	1, 1 ₁	63, 4 ₁₃	1, 5 ₁	63, 1 ₁₃	63, 1 ₁₃
0,81	1, 5 ₁	65, 0 ₁₁	1, 8 ₁	65, 5 ₁₁	1, 1 ₁	65, 8 ₁₁	1, 5 ₁	65, 5 ₁₁	65, 4 ₁₁
1,11	1, 5 ₁	74, 2 ₁₂	1, 8 ₁	74, 7 ₁₂	1, 1 ₁	73, 1 ₁₂	1, 5 ₁	72, 8 ₁₂	73, 7 ₁₂
1,42	1, 5 ₁	59, 9 ₁₀	1, 7 ₁	60, 4 ₁₀	1, 1 ₁	60, 7 ₁₀	1, 5 ₁	60, 4 ₁₀	60, 4 ₁₀
1,79	1, 5 ₁	69, 7 ₁₆	1, 7 ₁	70, 2 ₁₆	1, 1 ₁	70, 6 ₁₆	1, 5 ₁	70, 3 ₁₆	70, 2 ₁₆
2,50	1, 4 ₁	62, 4 ₁₂	1, 7 ₁	62, 8 ₁₂	1, 1 ₁	63, 4 ₁₂	1, 4 ₁	63, 1 ₁₂	62, 9 ₁₂
SWM4-NDP + AH-DP									
0	1, 5 ₁	71, 9 ₁₅	1, 8 ₁	72, 4 ₁₅	1, 2 ₁	72, 4 ₁₅	1, 5 ₁	72, 1 ₁₅	72, 2 ₁₅
0,55	1, 5 ₁	67, 5 ₁₂	1, 8 ₁	68, 0 ₁₂	1, 2 ₁	68, 3 ₁₂	1, 5 ₁	68, 0 ₁₂	67, 9 ₁₂
0,85	1, 5 ₁	63, 9 ₁₅	1, 8 ₁	64, 4 ₁₅	1, 2 ₁	63, 9 ₁₅	1, 5 ₁	63, 6 ₁₅	63, 9 ₁₅
0,88	1, 5 ₁	68, 9 ₁₁	1, 7 ₁	69, 4 ₁₁	1, 1 ₁	69, 8 ₁₁	1, 5 ₁	69, 5 ₁₁	60, 4 ₁₁
1,10	1, 5 ₁	66, 1 ₁₂	1, 7 ₁	66, 6 ₁₂	1, 1 ₁	66, 3 ₁₂	1, 4 ₁	65, 9 ₁₂	69, 4 ₁₂
1,16	1, 5 ₁	60, 2 ₁₁	1, 8 ₁	60, 7 ₁₁	1, 1 ₁	60, 5 ₁₁	1, 5 ₁	60, 2 ₁₁	59, 5 ₁₁
1,19	1, 4 ₁	58, 9 ₉	1, 7 ₁	59, 4 ₉	1, 1 ₁	60, 0 ₉	1, 4 ₁	59, 8 ₉	66, 2 ₉
SWM4-NDP + AH-NDP									
0	1, 5 ₁	71, 9 ₁₅	1, 8 ₁	72, 4 ₁₅	1, 2 ₁	72, 4 ₁₅	1, 5 ₁	72, 1 ₁₅	72, 2 ₁₅
0,48	1, 5 ₁	68, 0 ₈	1, 8 ₁	68, 5 ₈	1, 2 ₁	68, 6 ₈	1, 5 ₁	68, 3 ₈	68, 3 ₈
0,95	1, 5 ₁	66, 9 ₇	1, 8 ₁	67, 4 ₇	1, 1 ₁	67, 4 ₇	1, 5 ₁	67, 1 ₇	67, 2 ₇
1,89	1, 4 ₁	68, 1 ₉	1, 7 ₁	68, 5 ₉	1, 1 ₁	68, 3 ₉	1, 4 ₁	68, 0 ₉	68, 2 ₉
1,96	1, 4 ₁	60, 0 ₁₇	1, 7 ₁	60, 4 ₁₇	1, 0 ₁	60, 3 ₁₇	1, 4 ₁	60, 1 ₁₇	60, 2 ₁₇
2,98	1, 3 ₁	60, 3 ₁₀	1, 6 ₁	60, 7 ₁₀	1, 0 ₁	60, 6 ₁₀	1, 3 ₁	60, 4 ₁₀	60, 5 ₁₀
3,92	1, 3 ₁	63, 4 ₇	1, 6 ₁	63, 9 ₇	1, 0 ₁	63, 8 ₇	1, 3 ₁	63, 6 ₇	63, 7 ₇

Tableau 5.4 – Valeurs de tension interfaciale (mN.m^{-1}) des saumures obtenues avec les trois combinaisons de modèles polarisables.

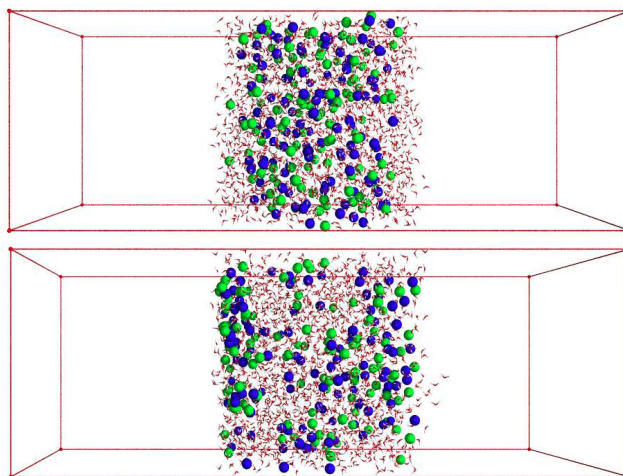


Figure 5.12 – Exemples de systèmes équilibrés obtenus par dynamique moléculaire à 298 K et pour une molalité d'environ 3M. La première boîte est obtenue avec les modèles non-polarisables TIP4P/2005 et OPLS, alors que la seconde est obtenue à partir des modèles polarisables SWM4-NDP et AH-NDP.

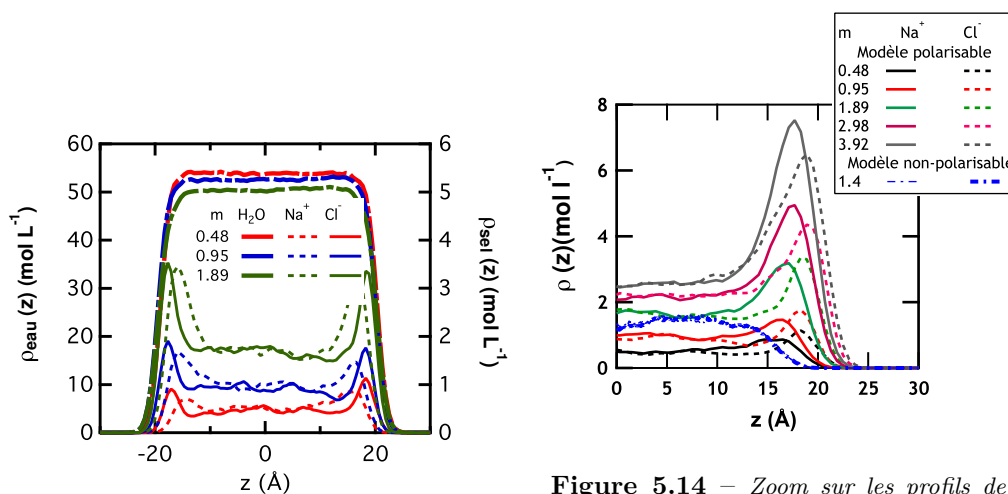


Figure 5.13 – Profils de concentration obtenus avec des modèles polarisables à plusieurs molalités.

Figure 5.14 – Zoom sur les profils de concentration en sel obtenus avec les modèles polarisables, et comparaison avec un profil de concentration de sel obtenu avec des modèles non-polarisables.

pour les modèles non-polarisables il n'y a pas d'ions. De plus, les profils de concentration des deux ions sont identiques avec les modèles non-polarisables, comme cela avait déjà été montré dans la littérature [147, 150, 151].

Un autre phénomène est observable concernant les pics de concentration des ions

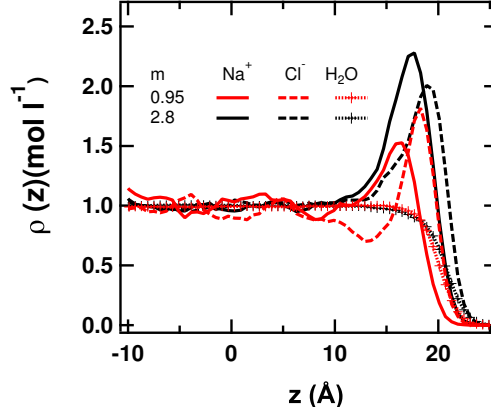


Figure 5.15 – Profils normalisés de concentration en sel obtenues à deux molalités avec les modèles polarisables SWM4-NDP et AH-NDP.

obtenus avec les modèles polarisables. La figure 5.15 montre des profils de concentration en ion normalisés (division de la molalité par la molalité moyenne de la phase liquide) obtenus avec des modèles core-shell SWM4-NDP et AH-NDP à deux molalités. A faible molalité le pic de concentration de l'anion est plus important que celui du cation. A forte molalité, c'est l'inverse : le pic du cation est plus important que celui de l'anion. Cette observation structurale confirme les observations publiées dans quelques articles qui avaient déjà décrit le phénomène [148, 151].

Cette même figure 5.15 permet de comparer les résultats de cette étude à d'autres études de la littérature dans lesquelles des modèles polarisables et non-polarisables ont aussi été utilisés. Les hauteurs de pics normalisés de 1,7 et 1,4 pour Cl^- et Na^+ coïncident très bien avec les résultats de Warren [154] avec les modèles polarisables TIP4P-FQ [175] et AH-DP. En effet, celui-ci retrouve avec d'autres modèles un ratio de 1,7 entre la concentration du pic de chlore et celle de la phase liquide à une molalité de 1 M.

L'utilisation de modèles polarisables autres que core-shell conduit cependant à quelques différences. En effet, avec d'autres modèles polarisables, les pics correspondant à l'anion et au cation sont généralement plus éloignés (environ 4 Å) qu'avec des modèles core-shell. De plus, les pics de concentration sont globalement un peu

moins prononcés (1,2 à 1,4 au lieu de 1,4 à 1,7 pour les modèles core-shell).

6 Conclusions

Un des objectifs de cette étude était de définir une méthodologie pour prédire les tensions interfaciales de saumures de chlorure de sodium par simulation moléculaire sur une large gamme de molalité. Elle a donc nécessité de tester plusieurs modèles, parmi lesquels certains prenaient en compte la polarisabilité des espèces. Les simulations ont été effectuées par dynamique moléculaire pour la facilité d'échantillonnage qu'offre cette technique.

L'étude de l'équilibre liquide / vapeur de l'eau pure avec les 4 modèles d'eau a permis de vérifier la capacité qu'offrent ces modèles pour la prédiction des masses volumiques coexistantes et des tensions interfaciales de l'eau pure sur une large gamme de températures. A haute température, seul le modèle non-polarisable TIP4P/2005 donne de bons résultats. Cependant, aux températures plus faibles, les deux modèles polarisables core-shell testés donnent également de bons résultats.

De nombreux systèmes de saumures ont alors été simulés sur une large gamme de molalités, en combinant différents modèles pour l'eau et le sel. Les masses volumiques des saumures obtenues avec la combinaison TIP4P/2005 / OPLS sont les plus proches des valeurs expérimentales. Les autres combinaisons de modèles non-polarisables donnent également de bonnes prédictions. Les valeurs obtenues avec des modèles polarisables sous-estiment le plus souvent les données de la littérature.

Concernant la prédiction des tensions interfaciales, les combinaisons de modèles non-polarisables conduisent à une sous-estimation systématique des valeurs expérimentales. Cependant, il a été prouvé que cette sous-estimation était due à l'erreur effectuée sur les tensions interfaciales de l'eau pure. Ainsi, l'augmentation de la tension interfaciale avec la molalité est bien prédite quelle que soit la combinaison de modèles non-polarisables. Il suffit donc de corriger les valeurs de tension interfaciale obtenues par simulation avec l'erreur effectuée sur la tension interfaciale de l'eau pure, soit environ 5 mN.m^{-1} et 10 mN.m^{-1} respectivement pour les modèles

TIP4P/2005 et SPC/E avec la méthodologie de simulation employée.

A l'inverse, il apparaît qu'aucune des combinaisons de modèles polarisables ne permette de prédire correctement les valeurs de tension interfaciale. Pourtant, les simulations effectuées ont bien convergé, et l'organisation des espèces dans les systèmes simulés est en accord avec les observations disponibles dans la littérature.

Cependant, cette étude ne permet pas de conclure sur l'inefficacité des modèles polarisables en général pour prédire la tension interfaciale de saumures. En effet, seuls des modèles core-shell ont été testés dans cette étude car c'est l'approche la plus raisonnable en terme de temps de calcul qui permette de prendre en compte la polarisabilité des espèces. D'autres approches plus précises pourraient éventuellement donner de meilleurs résultats, comme des modèles de fluctuation de charges. Aussi, une reparamétrisation de modèles core-shell sur la tension interfaciale ou sur la dépendance en molalité des masses volumiques pourrait donner de bon résultats.

Compte tenu des résultats obtenus, les modèles TIP4P/2005 et OPLS pour NaCl semblent être les plus efficaces pour permettre de bonnes prédictions de tension interfaciale. Ces modèles ont permis de reproduire à la fois les masses volumiques et les tensions interfaciales des saumures à 298 K quelque soit la molalité. Ce sont donc ces modèles qui pourraient être utilisés pour étudier des systèmes plus complexes contenant du chlorure de sodium.

Chapitre 6

Equilibres liquide / liquide de type eau / huile : ajout de sel et de méthanol

Dans de nombreuses applications pétrolières, des hydrocarbures liquides sont en contact direct avec de l'eau ou des saumures. Actuellement, l'optimisation des applications de récupération assistée d'hydrocarbures à l'aide d'eau et d'additifs nécessite entre autres de connaître précisément les valeurs de tension interfaciale entre les phases en contact dans les réservoirs géologiques. De plus, ces applications nécessitent de développer des méthodes pour réduire les tensions interfaciales entre l'hydrocarbure et la phase aqueuse grâce à des espèces tensioactives. Pour développer ces dernières, il faut donc être capable d'évaluer l'effet de ces espèces dans les conditions géologiques des réservoirs.

Les interfaces liquide / liquide sont plus complexes à étudier par simulation moléculaire que les interfaces liquide / gaz. Ceci est principalement dû à la difficulté pour stabiliser ces interfaces. Les simulations de systèmes liquide / liquide sont donc plus longues à équilibrer. De plus, les deux phases étant denses, les systèmes liquide / liquide contiennent globalement plus de molécules pour un même volume de système simulé.

Dans ce chapitre, nous présentons un travail exploratoire sur des interfaces liquide / liquide et nous regardons comment l'interface liquide / liquide est modifiée par l'ajout de sels d'une part, et d'un alcool d'autre part.

1 Modèles

Les molécules utilisées dans cette étude sont l'eau, des alcanes, du chlorure de sodium et du méthanol. L'eau et le sel sont modélisés par la combinaison de modèles donnant les meilleurs résultats lors de l'étude précédente sur les saumures (Chapitre V) : le modèle TIP4P/2005 [135] pour l'eau, et le modèle OPLS [57, 156, 167, 168] pour le chlorure de sodium. Les paramètres des différents modèles sont rappelés sur la figure 6.1.

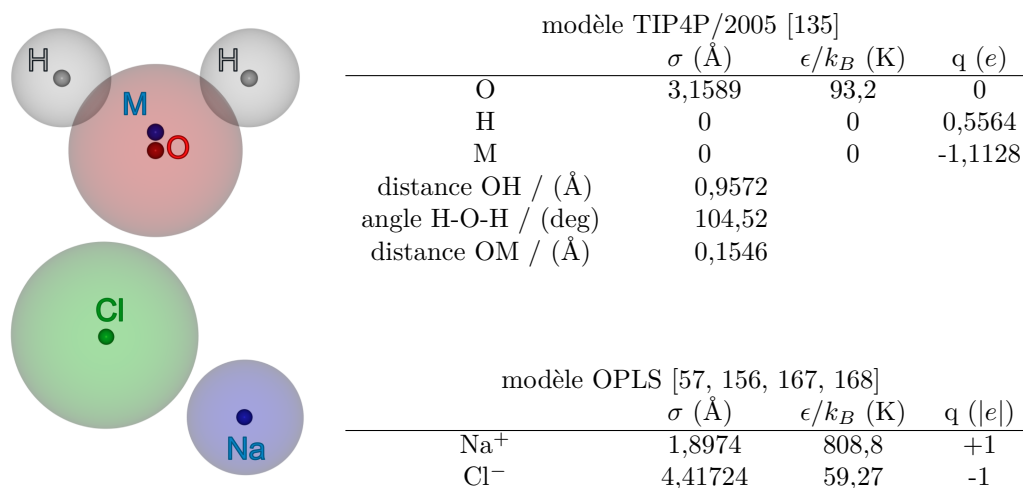


Figure 6.1 — ϵ et σ sont les paramètres de Lennard-Jones et q les charges partielles des différents centres de force du modèle de l'eau TIP4P/2005 et du modèle de chlorure de sodium OPLS. k_B est la constante de Boltzmann.

Les alcanes et le méthanol sont modélisés par le modèle Trappe-UA, qui est un modèle général basé sur le principe des atomes unifiés. Les paramètres du modèle adaptés aux alcanes linéaires proviennent de la publication de Martin [60]. Les paramètres adaptés au méthanol proviennent de la publication de Chen [76]. Les paramètres de ces différents modèles sont récapitulés dans le tableau 6.2.

2 Méthodologie

La grande majorité des études en interface explicite réalisées sur des équilibres liquide / liquide en simulation moléculaire ont été effectuées en dynamique moléculaire. En effet, comme cela a été montré dans les études précédentes, les techniques de Monte Carlo prennent plus de temps de calcul pour échantillonner les mélanges

modèle n-alcane Trappe-UA [60]			
	σ (Å)	ϵ/k_B (K)	q (e)
CH ₃	3,75	98	0
CH ₂	3,95	46	0
distance CH _x -CH _x / (Å)	1,54		
angle CH _x -CH _x -CH _x / (deg)	$U_{pliage} = k_\theta(\theta - \theta_0)^2/2$		
	$\theta_0 = 104,0$	$k_\theta/k_B = 62500$ K	
torsion	$U_{diedre} = C_1(1 + \cos(\phi))$	$C_1 = 355.03$ K	
	$+C_2(1 - \cos(2\phi))$	$C_1 = 355.03$ K	
	$+C_3(1 + \cos(3\phi))$	$C_3 = 791,32$ K	
modèle méthanol Trappe-UA [76]			
	σ (Å)	ϵ/k_B (K)	q (e)
CH ₃	3,75	98	0,265
O	3,02	93	-0,700
H			0,435
distance CH ₃ -O / (Å)	1,43		
distance O-H / (Å)	0,945		
angle CH ₃ -O-H / (deg)	$U_{pliage} = k_\theta(\theta - \theta_0)^2/2$		
	$\theta_0 = 108,5$	$k_\theta/k_B = 55400$ K	

Figure 6.2 — ϵ et σ sont les paramètres de Lennard-Jones et q les charges partielles des différents centres de force du modèle Trappe-UA adapté aux alcanes linéaires et au méthanol.

complexes denses.

Le premier système simulé dans cette étude est un équilibre eau / n-octane dans des conditions standards, c'est à dire à 298 K et sous une pression de 1 bar. Dans la littérature, la majorité des études effectuées sur ce genre d'équilibre est menée dans l'ensemble statistique NVT ou NVE. [194–196]. Le nombre de molécules dans la boîte de simulation est alors ajusté par les auteurs afin de conserver les masses volumiques expérimentales de chaque phase à la pression et la température souhaitée.

Les premiers tests sur ces systèmes ont été effectués en dynamique moléculaire dans l'ensemble statistique NVT, en fixant les masses volumiques de départ aux valeurs expérimentales des composés purs dans les conditions thermodynamiques standards. Ces simulations ont conduit pour des temps de simulation de plusieurs nanosecondes à des profils de masse volumiques non-conformes. En effet, la masse volumique de l'alcane n'était pas stable, et diminuait à l'approche de l'interface avec l'eau [196]. L'approche dans l'ensemble statistique NPT a donné des résultats similaires, certainement dus à la composante tangentielle du tenseur de pression qui

n'est plus constant à l'interface.

L'objectif de cette étude est donc de tester les capacités de l'ensemble statistique NP_zAT sur de telles interfaces liquide / liquide. Cet ensemble a l'avantage de ne considérer que sur la composante normale de la pression, qui reste constante en tout point de ces systèmes hétérogènes. De plus, cette approche ne nécessite pas de connaître les masses volumiques coexistantes des deux phases, puisque le volume de la boîte de simulation s'adaptera à la pression pour obtenir les masses volumiques d'équilibre.

Ces simulations sont réalisées avec le programme de dynamique moléculaire DL_POLY, le pas de temps utilisé est 2 fs et le rayon de coupure est choisi à 12 Å. Le système initial est chauffé progressivement de 0 K à 298 K pendant 100 ps, dans l'ensemble statistique NVT. Après cette première phase de pré-équilibre, une phase d'équilibration de 5 ns dans l'ensemble statistique NP_zAT permet d'équilibrer le système à la bonne pression et la bonne température. Le barostat utilisé est celui de Berendsen. La convergence des énergies, de la température, de la pression du système, ainsi que les profils de masses volumiques partielles sont alors vérifiés avant de débuter la phase d'acquisition. Cette dernière phase consiste à effectuer 10 ns de simulation, pendant lesquelles 50000 configurations du système sont sauvegardées afin de calculer la tension interfaciale des différents systèmes.

Au terme de la phase d'équilibration, il arrive avec le système contenant des fractions molaires importantes de méthanol que les profils de masses volumiques partielles ne soient pas encore tout à fait stabilisés. Dans d'autres cas, il arrive également que le volume du système n'ait pas encore tout à fait convergé. Dans ces situations, une seconde phase d'équilibration de 5 ns a pu être relancée avant la phase d'acquisition pour assurer la convergence.

Les systèmes initiaux ont des dimensions de 50 x 50 x 225 Å. La phase aqueuse centrale a une largeur de 75 Å alors que la phase organique occupe les 150 Å restants autour de la phase aqueuse.

Le premier système eau / alcane étudié contient 6200 molécules d'eau et 1400 molécules de n-octane. Le système contenant du sel contient les mêmes quantités

d'eau et d'octane, mais 100 ions chlorure et sodium sont ajoutés à la phase aqueuse pour obtenir une salinité d'environ 1 M. Les systèmes contenant le méthanol ne sont plus composés de 1400 molécules de n-octane mais de 2000 molécules de n-pentane car c'est le seul alcane linéaire pour lequel il existe des valeurs expérimentales de tension interfaciale. La phase aqueuse de ces systèmes est constituée de 6200 molécules contenant de 0 à 10 % molaire de méthanol.

3 Equilibre liquide / liquide de type eau / alcane

La difficulté à équilibrer des systèmes liquide / liquide à interface explicite se manifeste en premier lieu par l'instabilité des profils de masse volumique dans les deux phases mais aussi à l'interface. Dans la littérature, on trouve assez souvent des profils instables, sur lesquels une moyenne permet d'en extraire des densités avec une incertitude plus ou moins grande. Dans le cadre de cette étude, le système a été choisi suffisamment grand et la simulation est suffisamment longue pour obtenir des profils de masses volumiques très stables. La figure 6.3 présente ces profils pour le système eau / n-octane à 298 K et 1 bar.

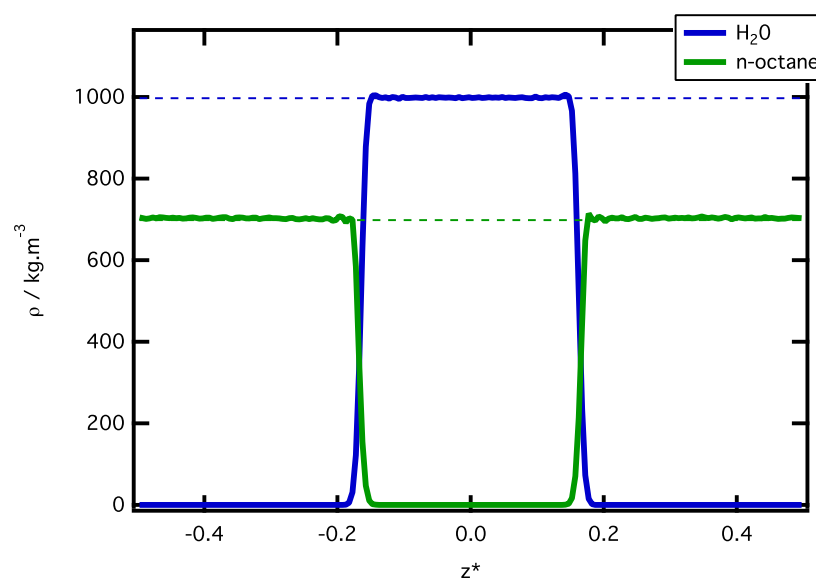


Figure 6.3 – Profils de masses volumiques partielles du système eau / n-octane à 298 K et 1 bar. Les pointillés représentent les valeurs de masse volumique expérimentale.

Comme prévu, ces profils de masses volumiques sont parfaitement stables dans les deux phases, et les valeurs moyennes des masses volumiques correspondent bien aux valeurs de masses volumiques expérimentales (écarts de 0,2 % et 0,5 % respectivement pour l'eau et le n-octane). De légères ondulations de la masse volumique de l'alcane à l'interface sont le signe que les molécules linéaires ont tendance à s'organiser à l'interface.

Les profils de pressions normale et tangentielle (tronqués de la partie idéale) sont présentés sur la figure 6.4. Ces profils sont stables et conduisent à un profil de tension interfaciale parfaitement plat dans chaque phase. Les deux interfaces interviennent de manière symétrique dans la valeur de tension interfaciale totale.

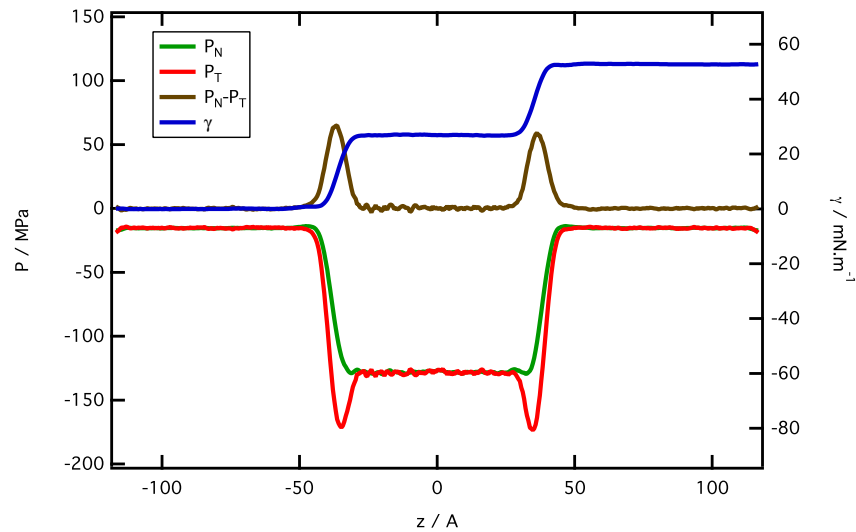


Figure 6.4 – Profils de pression et de tension interfaciale du système eau / n-octane à 298 K et 1 bar. Les pressions se limitent à la partie configurationnelle du tenseur de pression.

Les valeurs de tension interfaciale obtenues avec chacune des quatre méthodes de calcul sont récapitulées dans le tableau 6.1. Comme pour l'ensemble des simulations réalisées au cours de ces travaux de thèse, les quatre méthodes convergent vers la même valeur de tension interfaciale : 55,4 mN.m⁻¹. Cette valeur surestime de 8 % la valeur de tension interfaciale expérimentale de ce système publiée par Zeppieri en 2001 [197]. La part des corrections à longue distance dans les valeurs finales de tension interfaciale est négligeable pour ce système.

6.4 Effets de l'ajout de sel sur l'équilibre eau / alcane

H ₂ O / n-octane									
γ_{KB}		γ_{IK}		γ_{TA}		γ_{KBZ}		$< \gamma >$	γ_{exp}
γ_{LRC}	γ	γ_{LRC}	γ	γ_{LRC}	γ	γ_{LRC}	γ		
0,0 ₁	55,2 ₁₂	0,1 ₁	55,2 ₁₂	0,2 ₁	56,3 ₁₂	0,0 ₁	55,1 ₁₂	55,4 ₁₂	51,2

Tableau 6.1 – Valeurs de tension interfaciale ($mN.m^{-1}$) obtenues pour le système eau / n-octane à 298 K et 1 bar. Les erreurs sont calculées selon la méthode des moyennes par bloc et sont donnés en indice des valeurs de tension interfaciale. 20,8₁₉ signifie une valeur de tension interfaciale de $20,8 \pm 1,9 mN.m^{-1}$. La valeur expérimentale est tirée de l'étude des tensions interfaciales eau / alcanes de Zeppieri [197].

4 Effets de l'ajout de sel sur l'équilibre eau / alcane

Au sein des réservoirs géologiques, les huiles sont beaucoup plus souvent en contact avec des saumures très concentrées en sel qu'avec de l'eau douce. La présence de sel dans l'eau modifie la tension interfaciale existante entre la phase aqueuse et la phase organique, complexifiant par exemple les opérations de récupération assistée d'hydrocarbures. Il est important de pouvoir quantifier l'évolution de la tension interfaciale avec la molalité pour ce genre d'interfaces très fréquemment rencontrées dans le domaine pétrolier.

Les profils de masse volumique de chaque espèce du système sont présentés sur la figure 6.5. Les profils de chaque espèce sont stables au sein des phases. Les profils des ions montrent que ceux-ci évitent la zone proche de l'interface. Ce phénomène avait déjà été observé lors de l'étude des équilibres liquide / vapeur de saumures avec des modèles de sel non-polarisables.

Les profils de pressions normale et tangentielle pour ce système sont également stables dans chaque phase. Ils conduisent par intégration selon la méthode Irving Kirkwood à un profil de tension interfaciale plat au sein des deux phases. Tous les éléments montrent donc que les simulations ont bien convergé vers des valeurs d'équilibre.

Les valeurs de tension interfaciale obtenues sont récapitulées dans le tableau 6.2. La tension interfaciale obtenue est bien légèrement supérieure à celle obtenue pour le système ne contenant pas de sel. Cependant, cette augmentation de seulement $0,4 mN.m^{-1}$ est inférieure à l'incertitude de calcul sur cette grandeur (égale à 1,8

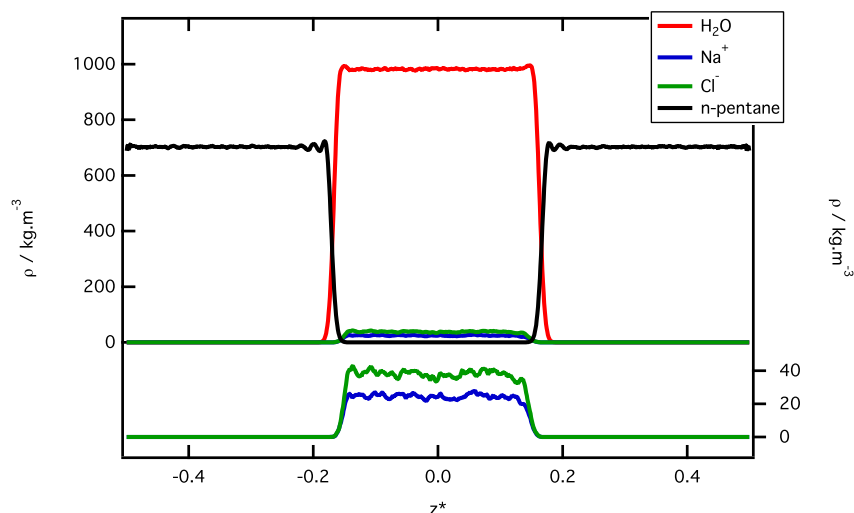


Figure 6.5 – Profils de masses volumiques partielles du système eau + NaCl 1 M / n-octane à 298 K et 1 bar.

mN.m⁻¹). Il faudrait donc travailler à des molalités beaucoup plus fortes pour vérifier si l’augmentation de la tension interfaciale est bien respectée, mais également disposer de valeurs expérimentales plus nombreuses qui permettraient de confronter les résultats obtenus à l’expérience.

H ₂ O + 1M NaCl / n-octane								
γ_{KB}		γ_{IK}		γ_{TA}		γ_{KBZ}		$< \gamma >$
γ_{LRC}	γ	γ_{LRC}	γ	γ_{LRC}	γ	γ_{LRC}	γ	
0, 0 ₁	55, 7 ₁₈	0, 1 ₁	55, 8 ₁₈	0, 2 ₁	56, 4 ₁₈	0, 1 ₁	55, 3 ₁₈	55, 8 ₁₈

Tableau 6.2 – Valeurs de tension interfaciale (mN.m⁻¹) obtenues pour le système saumure / n-octane à 298 K et 1 bar.

5 Effets de l’ajout de méthanol sur l’équilibre eau / alcanes

Après avoir vérifié que les méthodes de simulation moléculaire permettent de prédire les tensions interfaciales de systèmes liquide / liquide de type eau / huile et saumure / huile, il est intéressant de voir si ces techniques permettent de prédire la décroissance de la tension interfaciale avec l’ajout de méthanol qui a un faible effet tensioactif sur ces interfaces. En effet, la présence en faible quantité de ce genre

de molécule peut avoir un très fort impact sur les propriétés physico-chimiques des fluides utilisés dans l'industrie et de leurs interfaces.

Un des seuls systèmes eau + méthanol / alcane pour lequel il existe des valeurs expérimentales de tensions interfaciales est le système eau + méthanol / n-pentane à 298 K et sous une pression de 1 bar. Des mesures expérimentales pour ce système ont été obtenues en 2001 par Hampton [198] avec une phase aqueuse contenant de 0 à 75 % volumique de méthanol. Il est important de préciser que ce genre de mesure expérimentale n'a d'intérêt que pour des applications liées à la production ou l'utilisation du méthanol. En effet, pour chercher à étudier un effet tensioactif, il faut se concentrer sur des compositions faibles de surfactant, 10 % molaire étant déjà une très forte fraction molaire. Les études faites pour des fractions supérieures correspondent plus à des études de mélanges eau + méthanol qu'à des études d'effets tensioactifs.

Une étude par simulation moléculaire effectuée par Rivera en 2003 [199] traite également de ce type de système. Dans cette étude, la dynamique moléculaire est employée, mais dans l'ensemble statistique NVT. Les auteurs ont ajusté le nombre de molécules contenues dans leur système afin d'obtenir les masses volumiques et les fractions molaires souhaitées (correspondants aux valeurs expérimentales). Il n'y a donc pas de démarche prédictive dans leur travaux vis-à-vis des masses volumiques et des compositions. Cependant, ces auteurs obtiennent des valeurs de tension interfaciale en accord très satisfaisant avec les valeurs expérimentales de Hampton, même avec des tailles de systèmes assez faibles (il faut rappeler ici que les moyens de calcul actuels ne sont pas les mêmes que ceux utilisés il y a un peu plus de 10 ans).

Une exemple de profils de masses volumiques partielles pour le système contenant une fraction molaire de méthanol initiale de 6 % dans l'eau est présenté sur la figure 6.6. Le profil de masse volumique du méthanol présente deux pics aux interfaces, prouvant que le méthanol joue bien son rôle de "surfactant" en se plaçant à l'interface entre la phase organique et la phase aqueuse. En dehors des interfaces, le méthanol soluble dans l'eau est réparti de manière homogène. Les profils de masses volumiques de l'eau et du n-pentane sont également stables. Le profil de n-pentane présente de plus faibles pics à l'approche des interfaces. Ceci est dû en premier lieu à la taille plus réduite de la chaîne alcane du n-pentane par rapport au n-octane

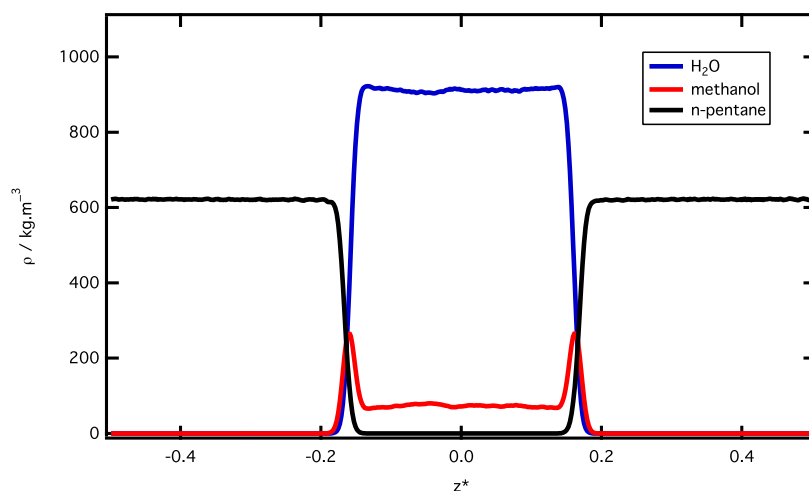


Figure 6.6 – Profils de masses volumiques partielles du système eau + méthanol à 6 % / pentane à 298 K et 1 bar.

qui était utilisé lors des simulations précédentes. Aussi, la présence de méthanol à l'interface limitant les contacts entre les molécules d'alcane et d'eau, il est possible que l'alcane n'ait plus à s'organiser à l'interface comme il le faisait pour les interfaces eau / n-octane.

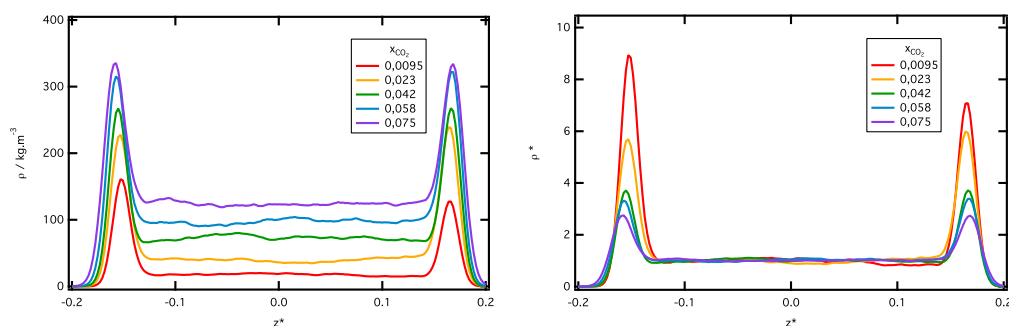


Figure 6.7 – Profils de masse volumique du méthanol dans les différents systèmes. La seconde figure présente les profils réduits afin de comparer la hauteur des différents pics de concentration de méthanol à l'interface.

L'alcool se plaçant préférentiellement à l'interface, il y a une concentration moins importante de méthanol dans la zone centrale de la phase aqueuse que celle initialement prévue. Afin de comparer les valeurs de tensions interfaciales à des valeurs expérimentales, il faut pour chaque système recalculer la fraction molaire du méthanol dans la phase aqueuse. Au lieu de fractions molaires de 0 %, 2 %, 4 %, 6 %, 8 %

6.5 Effets de l'ajout de méthanol sur l'équilibre eau / alcane

et 10 % de méthanol dans l'eau, les fractions molaires obtenues sont 0 %, 0,95 %, 2,3 %, 4,2 %, 5,8 % et 7,5 %. Il aurait toutefois été possible de conserver les fractions molaires initiales de méthanol en utilisant un réservoir de molécules de méthanol qui permettrait d'ajouter ou de retirer des molécules du système afin de maintenir la fraction molaire de méthanol dans la phase aqueuse. Cette technique est cependant complexe à mettre en oeuvre pour des simulations de dynamique moléculaire.

Les profils de masse volumique de méthanol dans les différents systèmes sont présentés sur la figure 6.7. La hauteur des pics interfaciaux augmente avec la quantité de méthanol présent dans l'eau. Afin de comparer la hauteur des pics de masse volumique de méthanol pour chaque concentration, il est pratique de tracer ces mêmes profils en masse volumique réduite. Cette dernière est définie comme le rapport entre la masse volumique en méthanol locale et la valeur moyenne centrale de la phase liquide. Les profils obtenus montrent que la hauteur de ces pics n'est pas proportionnelle à la concentration. Moins la concentration est grande, plus les pics sont importants par rapport à la zone centrale de la phase aqueuse. Ceci signifie que l'ajout de très faibles quantités de méthanol dans l'eau aurait pour conséquence le placement de toutes les molécules à l'interface et maximiserait ainsi l'effet tensioactif.

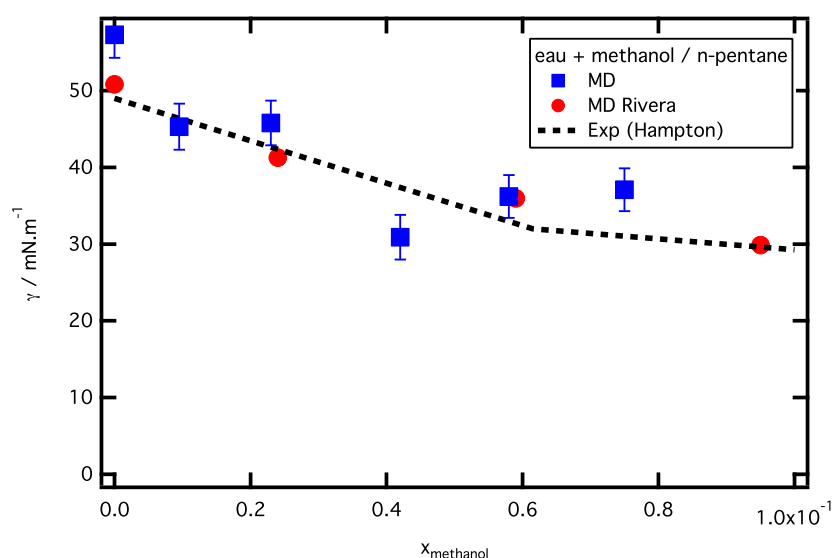


Figure 6.8 – Tensions interfaciales obtenues pour les systèmes eau + méthanol / n-pentane à 298 K et 1 bar.

Chapitre 6. Equilibres liquide / liquide de type eau / huile : ajout de sel et de méthanol

H ₂ O + méthanol / n-pentane										
$x_{mét.}$	γ_{KB}		γ_{IK}		γ_{TA}		γ_{KBZ}			
aq.	γ_{LRC}	γ	γ_{LRC}	γ	γ_{LRC}	γ	γ_{LRC}	γ	$\langle \gamma \rangle$	γ_{exp}
0,00	0, 1 ₁	57, 7 ₃₀	0, 1 ₁	57, 7 ₃₀	0, 2 ₁	58, 2 ₃₀	0, 1 ₁	55, 5 ₃₀	57, 3 ₃₀	49,0
0,0095	0, 1 ₁	45, 2 ₃₀	0, 1 ₁	46, 0 ₃₀	0, 2 ₁	46, 4 ₃₀	0, 1 ₁	43, 9 ₃₀	45, 4 ₃₀	46,2
0,023	0, 1 ₁	46, 3 ₂₉	0, 1 ₁	46, 2 ₂₉	0, 2 ₁	46, 6 ₂₉	0, 1 ₁	44, 1 ₂₉	45, 8 ₂₉	42,6
0,042	0, 1 ₁	31, 3 ₂₉	0, 1 ₁	31, 3 ₂₉	0, 2 ₁	31, 7 ₂₉	0, 1 ₁	29, 5 ₂₉	30, 9 ₂₉	37,4
0,058	0, 1 ₁	36, 5 ₂₈	0, 1 ₁	36, 5 ₂₈	0, 2 ₁	37, 0 ₂₈	0, 1 ₁	34, 7 ₂₈	36, 2 ₂₈	33,0
0,075	0, 1 ₁	37, 7 ₂₈	0, 1 ₁	37, 5 ₂₈	0, 2 ₁	37, 9 ₂₈	0, 1 ₁	35, 6 ₂₈	37, 1 ₂₈	31,0

Tableau 6.3 — Valeurs de tension interfaciale ($mN.m^{-1}$) obtenues pour les systèmes eau + méthanol / n-pentane à 298 K et 1 bar.

Les valeurs de tensions interfaciales obtenues pour les 6 mélanges sont récapitulées dans le tableau 6.3 et sur la figure 6.8. Sur cette figure sont représentés les résultats de Rivera obtenus sur le même système. Tout comme les résultats obtenus par Rivera, la décroissance de la tension interfaciale avec la fraction molaire de méthanol est bien reproduite. Les valeurs sont assez proches des valeurs expérimentales de Hampton, avec des écarts maximaux de 8 $mN.m^{-1}$.

6 Conclusions

Un des objectifs de cette étude exploratoire était de tester la méthodologie NP_zAT pour des interfaces liquide / liquide. En effet, il s'avère que pour fixer la pression de tels systèmes, l'approche par l'ensemble statistique NPT ou NVT n'est pas adaptée car elle conduit pour de longs temps de simulation à des profils de densité non-conformes à l'interface. Il s'avère que l'approche NP_zAT testé fonctionne convenablement au vue de la stabilité des profils de masse volumique, de pression et de tension interfaciale obtenus sur un équilibre eau / octane à 298 K et sous 1 bar de pression.

Cette étude a également montré que la méthode employée permettait de prédire l'effet de l'ajout de différentes espèces sur les tensions interfaciales liquide / liquide. L'augmentation de la tension interfaciale avec l'ajout de chlorure de sodium a été vérifié par l'étude d'équilibres saumure / alcane. Enfin, l'étude de systèmes contenant différentes quantités de méthanol comme pseudo-surfactant non-ionique a permis de vérifier que les méthodes employées permettaient également de prédire la décrois-

sance de la tension interfaciale avec la concentration en méthanol. Ce dernier se place en effet préférentiellement à l'interface eau / alcane, de manière à minimiser les interactions défavorables entre l'eau et l'alcane.

Par la suite, d'autres systèmes contenant des agents surfactants plus complexes et donc plus réalistes pourraient être étudiés, parmi lesquels des tensioactifs ioniques.

Chapitre 7

Conclusions et perspectives

L'objectif de ces travaux de thèse était la mise en œuvre de méthodes de simulation moléculaire adaptées à la prédiction de valeurs de tension interfaciale de mélanges. Ces valeurs sont essentielles car elles sont utilisées dans de nombreuses applications industrielles. Lorsque les mélanges sont complexes, lorsqu'ils comportent des espèces coûteuses ou dangereuses, ou quand le mélange se situe dans des conditions thermodynamiques de pression ou température extrêmes, il devient difficile de mesurer la tension interfaciale expérimentalement. Dans ce contexte, l'amélioration actuelle des moyens de calcul intensif, associée à l'évolution de la méthodologie existante permet de prédire par simulation moléculaire des valeurs de tension interfaciale pour des systèmes de plus en plus complexes.

Tout au long de ces travaux, différentes approches de simulation moléculaire ont été utilisées. Les deux types de simulation, Monte Carlo ou dynamique moléculaire, ont été employés pour générer des configurations de systèmes dans les ensembles statistiques NVT, NPT ou NP_zAT . Pour chaque système étudié, le choix du type de simulation et de l'ensemble statistique a été effectué en prenant en compte les particularités de chaque système. En effet, il n'existe pas d'approche universelle pour traiter tous les systèmes par simulation moléculaire.

L'étude des équilibres liquide / vapeur des quatre espèces SO_2 , O_2 , N_2 et Ar a été effectuée dans l'ensemble statistique NVT avec la méthode de Monte Carlo. Pour l'étude de ce genre d'équilibre, l'ensemble statistique NVT est imposé par la règle des phases de Gibbs. Le choix d'effectuer des simulations de type Monte Carlo n'est pas imposé, mais donne de très bons résultats sans pour autant augmenter considérablement les temps de calcul. Ces travaux ont montré l'efficacité des méthodes utilisées

pour la prédiction des masses volumiques des phases liquide et vapeur, des pressions de vapeur saturante et des tensions interfaciales. Alors que les résultats sont très satisfaisants pour les trois premières molécules, les équilibres de l'argon conduisent à une surestimation des prédictions de tension interfaciale caractéristique des modèles de sphères de Lennard-Jones. L'utilisation de modèles à trois corps semble être la solution pour obtenir de meilleures prédictions de la tension interfaciale dans le cas de l'argon.

Concernant les équilibres binaires gaz acide / n-alcane qui ont été simulés, le choix de l'ensemble statistique NP_zAT provient du fait que la règle des phases de Gibbs impose de fixer deux variables intensives lorsque le système contient deux constituants. Le choix de simulation de type Monte Carlo a été dicté par les bons résultats obtenus sur des équilibres binaires étudiés précédemment avec ce type de simulation. Pour ce genre de système contenant des gaz acides, les lois de mélanges et les potentiels choisis semblent avoir une influence non négligeable. Les résultats obtenus prouvent que l'approche utilisée convient pour prédire quantitativement les masses volumiques, les compositions, et également les tensions interfaciales de ce type de mélange. Les simulations effectuées ont permis d'observer des phénomènes d'adsorption du CO_2 à l'interface lorsque l'alcane linéaire avec lequel il est mélangé est suffisamment long.

L'étude des systèmes ternaires H_2O / N_2+CH_4 a été effectuée initialement par simulation de type Monte Carlo dans l'ensemble statistique NP_zAT . Les simulations n'ont pas permis de prédire correctement les valeurs de tension interfaciale pour ces systèmes. L'échantillonnage moins rapide des méthodes de Monte Carlo a donc imposé le recours à une phase de dynamique moléculaire dans l'ensemble statistique NVT afin de faciliter l'équilibration des systèmes simulés. L'utilisation de la dynamique moléculaire a amélioré de façon considérable la qualité des profils de masses volumiques partielles et de tension interfaciale obtenus pour ces systèmes.

L'étude des systèmes ternaires H_2O / CO_2+H_2S s'est avérée plus complexe car ces espèces gazeuses sont assez solubles dans l'eau. Aussi, les gaz acides forment d'importants pics d'adsorption à l'interface avec l'eau, expliquant la chute brutale de la tension interfaciale avec la pression de gaz. L'approche combinée par Monte Carlo / dynamique moléculaire a conduit à des valeurs de masse volumique de la

phase contenant le gaz acide sous-estimant les valeurs expérimentales. Concernant les valeurs de tension interfaciale, les valeurs obtenues coïncident globalement avec les quelques valeurs expérimentales existantes, même si la stabilité des résultats obtenus n'est pas vraiment satisfaisante. Ce type de simulation s'est révélé extrêmement couteux en temps de calcul. La complexité des systèmes étudiés laisse donc entrevoir les limites de la simulation atomistique pour traiter de tels systèmes complexes.

Les simulations de saumures $\text{H}_2\text{O} + \text{NaCl}$ en équilibre liquide / vapeur ont été réalisées en dynamique moléculaire dans l'ensemble statistique NVT. Les simulations de type Monte Carlo sont exclues pour ce type de système car le déplacement d'un ion sans sa sphère de solvation est très défavorable énergiquement. Les mouvements des ions seraient alors systématiquement rejetés, immobilisant ces derniers à des positions fixes au cours de la simulation. Des modèles non-polarisables et polarisables de type core-shell ont été testés pour prédire l'élévation de la masse volumique et la tension interfaciale des saumures avec la molalité de sel à 298 K. Finalement, les modèles core-shell ne permettent ni de prédire correctement l'élévation de masse volumique, ni celle des tensions interfaciales. Les modèles les plus simples ont donc été les plus efficaces pour prédire les grandeurs souhaitées.

Des travaux exploratoires en simulation de type liquide / liquide ont également été menées en dynamique moléculaire, dans l'ensemble statistique NP_zAT . La difficulté d'échantillonner et de stabiliser une telle interface en Monte Carlo explique le choix du type de simulation. L'ensemble statistique est imposé par le choix du système, même si d'autres auteurs travaillent dans l'ensemble statistique NVT ou NVE en ajustant le nombre de molécules afin d'imposer indirectement les masses volumiques coexistantes de chaque phase. Les résultats obtenus sur les équilibres eau / n-octane et saumure / n-octane sont très satisfaisants car ils permettent de reproduire l'élévation de la tension interfaciale avec l'ajout de sel. L'ajout de méthanol comme pseudo-surfactant à l'interface eau / huile a montré un placement préférentiel de l'alcool à l'interface, conduisant à une chute quantitative de la tension interfaciale avec la fraction molaire de méthanol.

La méthodologie décrite dans ce manuscrit pourra être reproduite dans le futur sur d'autres mélanges comparables afin de prédire des valeurs de tension interfaciale. Les valeurs obtenues pourront alors être utilisées en l'état, ou servir sous forme de

pseudo-données pour alimenter des modèles prédictifs.

Cependant, les simulations sur les mélanges multi-constituants ternaires ont mis en évidence des difficultés d'échantillonnage qui montrent les limites des modèles moléculaires. Une alternative intéressante serait de développer des modèles gros grains [202, 203] pour ce type de systèmes.

D'autres méthodes de simulation moléculaire commencent également à être appliquées aux calculs de tension interfaciale, comme la dynamique des particules dissipatives (DPD). Ce type de simulation permet d'obtenir des prédictions quantitatives de tensions interfaciales, même pour des mélanges complexes [192, 200, 201]. L'avantage de ce type de simulation est sans conteste la rapidité d'exécution. Avec ce type de calculs, la longueur des simulations peut passer de l'ordre de grandeur de la nanoseconde à la microseconde. Cependant, ces méthodes sont encore récentes et peu de potentiels ont été testés pour la prédiction des tensions interfaciales.

Une autre approche est également en développement, même si l'idée sous-jacente n'est pas vraiment récente : celle de Monte Carlo hybride. Au cours d'une simulation de type Monte Carlo, un mouvement de dynamique moléculaire est possible parmi les autres mouvements classiques Monte Carlo. Ce type de mouvement consiste à affecter un court calcul en dynamique moléculaire afin de relaxer l'intégralité des molécules pendant un même mouvement. A la fin de celui-ci, l'énergie est calculée, et le mouvement est accepté ou non en fonction de l'énergie du système final. Cette approche est très prometteuse car elle regroupe tous les avantages des deux types de simulation : l'échantillonnage amélioré lors des pas de dynamique moléculaire, et la gestion simplifiée des variables intensives de l'approche Monte Carlo.

Références bibliographiques

- [1] ADEME, *Le changement climatique*, 2012.
- [2] Olivier BERRUYER, Flux de carbone vers l'atmosphère. <http://www.lescrises.fr/climat-4-cycle-carbone>, 2013. [accès 10/04/2013].
- [3] AIE, *Energy Technology Perspectives*, 2010.
- [4] Club CO₂, *Le stockage géologique du CO₂, des réponses à vos questions*, 2012.
- [5] IFPEN, *Le stockage géologique du CO₂, Les solutions pour un déploiement sécurisé*.
- [6] Club CO₂, *Comment capter ?*, 2011.
- [7] ADEME, *Panorama des voies de valorisation du CO₂*, 2012.
- [8] P. SIMANDOUX, C. BARDON, L. DENOYELLE et O. VACELET, *Oil and Gas Science and Technology - Rev IFP*, 39, p. 403, 1984.
- [9] P. CHIQUET, *Mécanismes thermophysiques déterminant la sécurité du stockage géologique du CO₂*. Thèse de doctorat, Université de Pau et des Pays de l'Adour, 2006.
- [10] T. KARBOWIAK, F. DEBEAUFORT et A. VOILLEY, *Food Sci. Nutri.*, 46, p. 391, 2007.
- [11] A. FATHI-AZARBAYJANI, A. JOUYBAN et S.Y. CHAN, *J. Pharm. Pharm. Sci.*, 12, p. 218, 2009.
- [12] Université Paris SUD, *Support de tensiométrie*.
- [13] D. B. MACLEOD, *Trans. Faraday Soc.*, 19, p. 38, 1923.
- [14] B. G. D.S SCHECHTER, *SPE Annual Technical Conference and Exhibition*, 1995.
- [15] C. F. WEINAUG et D. L. KATZ, *Ind. and Eng. Chem.*, 35, p. 239, 1943.

Références bibliographiques

- [16] Y.X. ZUO et E.H. STENBY, *Can. J. Chem. Eng.*, 75, p. 1130, 1997.
- [17] C. MIQUEU, *Modélisation à température et pression élevées de la tension superficielle de composants des fluides pétroliers et de leurs mélanges synthétiques ou réels*. Thèse de doctorat, Université de Pau et des Pays de l'Adour, 2001.
- [18] J.W. CAHN et J.E. HILLIARD, *J. Chem. Phys.*, 28, p. 258, 1958.
- [19] V. SHAH et D. BROSETA, *Langmuir*, 23, p. 12598, 2007.
- [20] H. KAHL et S. ENDERS, *Fluid Phase Equilib.*, 172, p. 27, 2000.
- [21] H. KAHL et S. ENDERS, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 4, p. 931, 2002.
- [22] D. DUQUE, J. C. PÀMIES et L. F. VEGA, *J. Chem. Phys.*, 121, p. 11395, 2004.
- [23] C. MCCABE et S. B. KISELEV, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 43, p. 2839, 2004.
- [24] A. MEJÍA, J. C. PÀMIES, D. DUQUE, H. SEGURA et L. F. VEGA, *J. Chem. Phys.*, 123, p. 034505, 2005.
- [25] A. MEJÍA, H. SEGURA, J. WISNIAK et I. POLISHUK, *Phys. Chem. Liq.*, 44, p. 45, 2006.
- [26] F. BISCAY, A. GHOUFI, V. LACHET et P. MALFREYT, *J. Phys. Chem. B*, 112, p. 13885, 2008.
- [27] F. BISCAY, A. GHOUFI, V. LACHET et P. MALFREYT, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 111, p. 6132, 2009.
- [28] A. GHOUFI, F. GOJON, V. LACHET et P. MALFREYT, *J. Chem. Phys.*, 128, p. 154718, 2008.
- [29] F. BISCAY, A. GHOUFI, V. LACHET et P. MALFREYT, *J. Phys. Chem. C*, 115, p. 8670, 2011.
- [30] F. BISCAY, A. GHOUFI, V. LACHET et P. MALFREYT, *J. Chem. Phys.*, 131, p. 124707, 2009.
- [31] F. BISCAY, A. GHOUFI, V. LACHET et P. MALFREYT, *J. Phys. Chem. B*, 113, p. 14277, 2009.
- [32] F. BISCAY, A. GHOUFI et P. MALFREYT, *J. Chem. Phys.*, 134, p. 044709, 2011.
- [33] F. BISCAY, *Modélisation moléculaire d'interfaces liquide-vapeur à haute pression et prédiction de la tension interfaciale*. Thèse de doctorat, Université Blaise Pascal, 2009.
- [34] D. MCQUARRIE, *Statistical Mechanics*. Harper and Row, 1976.
- [35] J. S. ROWLINSON et B. WIDOM, *Molecular Theory of Capillarity*. Clarendon Press, Oxford, 1982.

- [36] A. Z. PANAGIOTOPOULOS, *Mol. Simulat.*, 9, p. 1, 1992.
- [37] A. Z. PANAGIOTOPOULOS, *Mol. Phys.*, 61, p. 813, 1987.
- [38] A. Z. PANAGIOTOPOULOS, N. QUIRKE, M. STAPLETON et D. J. TILDESLEY, *Mol. Phys.*, 63, p. 527, 1988.
- [39] N. METROPOLIS, A. ROSENBLUTH, M. ROSENBLUTH, A. TELLER et E. TELLER, *J. Chem. Phys.*, 21, p. 1087, 1953.
- [40] E. BOURASSEAU, P. UNGERER, A. BOUTIN et A. H. FUCHS, *Mol. Simulat.*, 28, p. 317, 2002.
- [41] L.R. DODD, T.D. BOONE et D.N. THEODOROU, *Mol. Phys.*, 78, p. 961, 1993.
- [42] B. SMIT, *J. Chem. Phys.*, 96, p. 8639, 1993.
- [43] I. J. SIEPMANN, S. KARABORNI et B. SMIT, *J. Am. Chem. Soc.*, 115, p. 6454, 1993.
- [44] J. D. PABLO, M. LASO, J. SIEPMANN et U. SUTER, *Mol. Phys.*, 80, p. 55, 1993.
- [45] J. D. PABLO, M. LASO et U. SUTER, *J. Chem. Phys.*, 96, p. 2395, 1992.
- [46] N. MADRAS et A. D. SOKAL, *J. Stat. Phys.*, 50, p. 109, 1988.
- [47] B. SMIT, S. KARABORNI et I. J. SIEPMANN, *J. Chem. Phys.*, 102, p. 2126, 1995.
- [48] L. VERLET, *Phys. Review*, 159, p. 98, 1967.
- [49] R.W. HOCKNEY, *Meth. Comput. Phys.*, 9, p. 136, 1970.
- [50] W.C.SWOPE, H.C. ANDERSON, P.H. BERENS et K.R. WILSON, *J. Chem. Phys.*, 76, p. 637, 1982.
- [51] L.V. WOODCOCK, *Chem. Phys. Letters*, 10, p. 257, 1971.
- [52] H.J.C. BERENDSEN, J.P.M. POSTMA, W.F. van GUNSTEREN, A. Di NOLA et J.R.HAAK, *J. Chem. Phys.*, 81, p. 3684, 1984.
- [53] S. NOSÉ, *Mol. Phys.*, 53, p. 255, 1984.
- [54] W.G. HOOVER, *Phys. Rev. A*, 31, p. 1695, 1985.
- [55] H.C. ANDERSON, *J. Chem. Phys.*, 72, p. 2384, 1980.
- [56] W. L. JORGENSEN, J. D. MADURA et C. J. SWENSON, *J. Am. Chem. Soc.*, 106, p. 6638, 1984.
- [57] W. JORGENSEN, D. S. MAXWELL et J. TIRADO-RIVES, *J. Am. Chem. Soc.*, 118, p. 11225, 1996.

Références bibliographiques

- [58] W. D. CORNELL et P. CIEPLAK, *J. Am. Chem. Soc.*, 117, p. 5179, 1995.
- [59] H. SUN, *J. Phys. Chem. B*, 102, p. 7338, 1998.
- [60] M.G. MARTIN et J.I. SIEPMANN, *J. Phys. Chem. B*, 102, p. 2577, 1998.
- [61] S. TOXVAERD, *J. Chem. Phys.*, 93, p. 4290, 1990.
- [62] S. TOXVAERD, *J. Chem. Phys.*, 107, p. 5197, 1997.
- [63] P. UNGERER, C. BEAUVAIS, J. DELHOMMELLE, A. BOUTIN, B. ROUSSEAU et A. FUCHS, *J. Chem. Phys.*, 112, p. 5499, 2000.
- [64] E. BOURASSEAU, P. UNGERER et A. BOUTIN, *J. Phys. Chem. B*, 106, p. 5483, 2002.
- [65] R. O. CONTRERAS-CAMACHO, P. UNGERER, A. BOUTIN et A. D. MACKIE, *J. Phys. Chem. B*, 108, p. 14109, 2004.
- [66] R. O. CONTRERAS-CAMACHO, P. UNGERER, M. G. AHUNBAY, V. LACHET, J. PEREZ-PELLITERO et A. D. MACKIE, *J. Phys. Chem. B*, 108, p. 14115, 2004.
- [67] M. G. AHUNHAY, J. PEREZ-PELLITERO, R. O. CONTRERAS-CAMACHO, J. M. TEULER, P. UNGERER, et V. LACHET, *J. Phys. Chem. B*, 109, p. 2970, 2005.
- [68] E. BOURASSEAU, M. HABOUDOU, A. BOUTIN, A. H. FUCHS et P. UNGERER, *J. Chem. Phys.*, 118, p. 3020, 2003.
- [69] S. T. CUI, I. J. SIEPMANN, H. D. COCHRAN et P. T. CUMMINGS, *Fluid Phase Equilib.*, 146, p. 51, 1998.
- [70] S. NATH, F. ESCOBEDO et J. de PABLO, *J. Chem. Phys.*, 108, p. 9905, 1998.
- [71] M. G. MARTIN et J. I. SIEPMANN, *J. Phys. Chem. B*, 103, p. 4508, 1999.
- [72] B. NEUBAUER, A. BOUTIN, B. TAVITIAN et A. H. FUCHS, *Mol. Phys.*, 97, p. 769, 1999.
- [73] T. SPYRIOUNI, I. G. ECONOMOU et D. N. THEODOROU, *J. Am. Chem. Soc.*, 121, p. 3407, 1999.
- [74] S. NATH et J. de PABLO, *Mol. Phys.*, 98, p. 231, 2000.
- [75] C. D. WICK, M. G. MARTIN et J. I. SIEPMANN, *J. Phys. Chem. B*, 104, p. 8008, 2000.
- [76] B. CHEN, J. J. POTOFF et J. I. SIEPMANN, *J. Phys. Chem. B*, 105, p. 3093, 2001.
- [77] S. K. NATH, B. J. BANASZAK et J. J. D. PABLO, *J. Chem. Phys.*, 114, p. 3612, 2001.

- [78] S. K. NATH, B. J. BANASZAK et J. J. D. PABLO, *Macromolecules*, 34, p. 7841, 2001.
- [79] F. SIPERSTEIN, A.L. MYERS et O. TALU, *Mol. Phys.*, 13, p. 2025, 2002.
- [80] J. JANECEK, *J. Phys. Chem. B*, 110, p. 6264, 2006.
- [81] J. JANECEK, H. KRIENKE et G. SCHMEER, *Condens. Matter Phys.*, 10, p. 415, 2007.
- [82] M. GUO et B. C. Y. LU, *J. Chem. Phys.*, 106, p. 3688, 1997.
- [83] C. IBERGAY, A. GHOUFFI, F. GOUJON, P. UNGERER, A. BOUTIN, B. ROUSSEAU et P. MALFREYT, *Phys. Rev. E*, 75, p. 051602, 2007.
- [84] F. GOUJON, C. BONAL et P. MALFREYT, *Mol. Simulat.*, 35, p. 538, 2009.
- [85] F. GOUJON, P. MALFREYT, A. BOUTIN et A. H. FUCHS, *J. Chem. Phys.*, 116, p. 8106, 2002.
- [86] M.P. ALLEN et D.J. TILDESLEY, *Computer Simulation of Liquids*. Clarendon Press, Oxford, 1989.
- [87] D. FRENKEL et B. SMIT, *Understanding molecular simulations : from algorithms to applications*. Academic Press, San Diego, 1996.
- [88] J.G. KIRKWOOD et F.P. BUFF, *J. Chem. Phys.*, 17, p. 338, 1949.
- [89] E.M. BLOKHUIS, D. BEDEAUX, C.D. HOLCOMB et J.A. ZOLLWEG, *Mol. Phys.*, 85, p. 665, 1995.
- [90] M. MECKE, J. WINKELMANN et J. FISHER, *J. Chem. Phys.*, 110, p. 1188, 1999.
- [91] M. GUO et B.C.Y. LU, *J. Chem. Phys.*, 109, p. 1134, 1998.
- [92] G.J. GLOOR, G. JACKSON, F.J. BLAS et E. de MIGUEL, *J. Chem. Phys.*, 123, p. 134703, 2005.
- [93] A. J. C. LADD et L. V. WOODCOK, *Mol. Phys.*, 36, p. 611, 1978.
- [94] A. GHOUFFI, F. GOUJON, V. LACHET et P. MALFREYT, *Phys. Rev. E*, 77, p. 031601, 2008.
- [95] G.A. CHAPELA, G. SAVILLE, S.M. THOMPSON et J.S. ROWLINSON, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 73, p. 1133, 1977.
- [96] J.M. MIGUEZ, M.M. PINEIRO et F.J. BLAS, *J. Chem. Phys.*, 138, p. 034707, 2013.
- [97] F. BISCAY, A. GHOUFFI, F. GOUJON, V. LACHET et P. MALFREYT, *J. Chem. Phys.*, 130, p. 184710, 2009.

Références bibliographiques

- [98] A. TROKHYMCHUK et J. ALEJANDRE, *J. Chem. Phys.*, 111, p. 8510, 1999.
- [99] F. GOUJON, P. MALFREYT, J. M. SIMON, A. BOUTIN, B. ROUSSEAU et A. H. FUCHS, *J. Chem. Phys.*, 121, p. 12559, 2004.
- [100] P. OREA, J. LOPEZ-LEMUS et J. ALEJANDRE, *J. Chem. Phys.*, 123, p. 114702, 2005.
- [101] M. GONZALEZ-MELCHOR, P. OREA, J. LOPEZ-LEMUS, F. BRESME et J. ALEJANDRE, *J. Chem. Phys.*, 122, p. 094503, 2005.
- [102] J. R. ERRINGTON et D. A. KOFKE, *J. Chem. Phys.*, 127, p. 174709, 2007.
- [103] A. GHOUFI, F. GOUJON, V. LACHET et P. MALFREYT, *J. Chem. Phys.*, 128, p. 154716, 2008.
- [104] C. VEGA et E. de MIGUEL, *J. Chem. Phys.*, 126, p. 154707, 2007.
- [105] K.S. LIU, *J. Chem. Phys.*, 60, p. 4226, 1974.
- [106] M. RAO et D. LEVESQUE, *J. Chem. Phys.*, 65, p. 3233, 1977.
- [107] A. MARTINEZ-VALENCIA, M. GONZALEZ-MELCHOR, P. OREA et J. LOPEZ-LEMUS, *Mol. Simulat.*, 39, p. 64, 2013.
- [108] M. ANHEDEN, A. ANDERSSON, C. BERNSTONE, S. ERIKSSON, J. YAN, S. LILJEMARK et C. WALL, *In CO₂ Quality Requirements for a System with CO₂ Capture, Transport and Storage, Proceedings of GHGT7*, 2004.
- [109] F. GOUJON, P. MALFREYT, , A. BOUTIN et A.H. FUCHS, *Mol. Simulat.*, 27, p. 99, 2001.
- [110] C. NIETO-DRAGHI, P. BONNAUD, et P. UNGERER, *J. Phys. Chem. C*, 111, p. 15686, 2007.
- [111] J. ALEJANDRE, D.J. TILDESLEY et G.A. CHAPELA, *J. Chem. Phys.*, 102, p. 4574, 1995.
- [112] E. EL AHMAR, B. CRETON, A. VALTZ, C. COQUELET, V. LACHET, D. RICHON et P. UNGERER, *Fluid Phase Equilib.*, 304, p. 21, 2011.
- [113] Y. BOUTARD, P. UNGERER, J.M. TEULER, M.G. AHUNBAY, S.F. SABATER, J. PEREZ-PELLITERO, A.D. MACKIE et E. BOURASSEAU, *Fluid Phase Equilib.*, 236, p. 25, 2005.
- [114] J. DELHOMMELLE, Thèse de doctorat, Université de Paris XI Orsay, 2000.
- [115] J. VRABEC, J. STOLL et H.J. HASSE, *J. Phys. Chem. B*, 105, p. 12126, 2001.
- [116] J. ROWLINSON et F. SWINTON, *Liquid and Liquid Mixtures*. Butterworths, London, 1982.
- [117] G.R. SOMAYAJULU, *Int. J. Thermophys.*, 9, p. 559, 1988.

- [118] E.W. LEMMON, M.O. McLINDEN et D.G. FRIEND, Thermo-physical properties of fluid systems ; in nist chemistry webbook, nist standard reference database number 69. <http://webbook.nist.gov>, 2011. [accès 05/01/2011].
- [119] E. W. LEMMON et S.G. PENONCELLO, *Adv. Cryog. Eng.*, 39, p. 1927, 1994.
- [120] S.D. BEMBENEK, *J. Chem. Phys.*, 124, p. 014709, 2006.
- [121] S.D. BEMBENEK et B.M. RICE, *J. Chem. Phys.*, 113, p. 2354, 2000.
- [122] J.R. ERRINGTON, *Phys. Rev. E*, 67, p. 012102, 2003.
- [123] J. MIYAZAKI, J.A. BARKER et G.M. POUND, *J. Chem. Phys.*, 64, p. 3364, 1976.
- [124] G. MARCELLI et R.J. SADUS, *J. Chem. Phys.*, 111, p. 1533, 1999.
- [125] J.J.C. HSU, N. NAGARAJAN et J.R.L. ROBINSON, *J. Chem. Eng. Data*, 30, p. 485, 1985.
- [126] N. NAGARAJAN et J.R.L. ROBINSON, *J. Chem. Eng. Data*, 31, p. 168, 1986.
- [127] R.D. SHAVER, J.R.L. ROBINSON et K.A. GASEM, *Fluid Phase Equilib.*, 179, p. 43, 2001.
- [128] H.H. REAMER, B.H. SAGE et W.N. LACEY, *Ind. Eng. Chem.*, 45, p. 1805, 1953.
- [129] C. MIQUEU, J.M. MIQUEZ, M. PINEIRO, T. LAFITTE et B. MENDIBOURE, *J. Phys. Chem. B*, 115, p. 9618, 2011.
- [130] J.G. HARRIS et K.H. YUNG, *J. Phys. Chem.*, 99, p. 12021, 1995.
- [131] T. KRISTOF et J. LISZI, *J. Phys. Chem. B*, 101, p. 5480, 1997.
- [132] E. A. MÜLLER et A. MEJIA, *Fluid Phase Equilib.*, 282, p. 68, 2009.
- [133] P. UNGERER, A. WENDER, G. DEMOULIN, E. BOURASSEAU et P. MOUGIN, *P. Mol. Simulat.*, 30, p. 631, 2004.
- [134] W. YAN, G. Y. ZHAO, G. J. CHEN et T. M. GUO, *J. Chem. Eng. Data*, 46, p. 1544, 2001.
- [135] J.L.F. ABASCAL et C. VEGA, *J. Chem. Phys.*, 123, p. 234505, 2005.
- [136] D. MÖLLER et J. OPRZYNSKI, *Mol. Phys.*, 75, p. 363, 1992.
- [137] DL_POLY, *parallel molecular dynamics simulation package developed at the Daresbury Laboratory Project for Computer Simulations under the auspices of the EPSRC for the Collaborative Computational Project for Computer Simulation of Condensed Phases (CCP5) and the Advanced Research Computing Group (ARCG) at the Daresbury Laboratory.*

Références bibliographiques

- [138] D. J. LEE, M. M. T. de GAMA et K. E. GUBBINS, *J. Phys. Chem.*, 89, p. 1514, 1985.
- [139] C. MIQUEU, B. MENDIBOURE, A. GRACIAA et J. LACHAISE, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44, p. 3321, 2005.
- [140] W. SASHS et V. MEYN, *Colloids Surf. A.*, 94, p. 291, 1995.
- [141] P. CHIQUET, J.-L. DARIDON, D. BROSETA et S. THIBEAU, *Ener. Conv. Manag.*, 48, p. 736, 2006.
- [142] V. SHAH, D. BROSETA, G. MOURONVAL et F. MONTEL, *Int. J. Greenhouse Gas Cont.*, 2, p. 594, 2008.
- [143] C.M. DESTRIGNEVILLE, J.P. BRODHOLD et B.J. WOOD, *Chem. Geol.*, 133, p. 53, 1996.
- [144] L. NIELSEN, I.C. BOURG et G. SPOSITO, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 81, p. 28, 2012.
- [145] L.W. DIAMOND et N.N. AKINFIEV, *Fluid Phase Equilib.*, 208, p. 265, 2003.
- [146] J.J. CARROLL et A.E. MATHER, *Chem. Eng. Technol.*, 16, p. 200, 1993.
- [147] P. JUNGWIRTH et D.J. TOBIAS, *J. Phys. Chem. B*, 105, p. 10468, 2001.
- [148] P. JUNGWIRTH et D.J. TOBIAS, *J. Phys. Chem. B*, 106, p. 6361, 2002.
- [149] H. OHSHIMA, *Colloid Polym. Sci.*, 283, p. 119, 2004.
- [150] D. BHATT, J. NEWMAN et C.J. RADKE, *J. Phys. Chem. B*, 108, p. 9077, 2004.
- [151] P. JUNGWIRTH et D.J. TOBIAS, *Chem. Rev.*, 106, p. 1259, 2006.
- [152] T. ISHIYAMA et A. MORITA, *J. Phys. Chem. C*, 111, p. 721, 2007.
- [153] L.M. PEGRAM et J.M.T. RECORD, *J. Phys. Chem. B*, 111, p. 5411, 2007.
- [154] G.L. WARREN et S. PATEL, *J. Phys. Chem. B*, 112, p. 11679, 2008.
- [155] G.L. WARREN et S. PATEL, *J. Phys. Chem. C*, 112, p. 7455, 2008.
- [156] R. D'AURIA et D.J. TOBIAS, *J. Phys. Chem. A*, 113, p. 7286, 2009.
- [157] H. FENG, J. ZHOU, X. LU et K. A. FICTHORN, *J. Chem. Phys.*, 133, p. 061103, 2010.
- [158] Y. LUO et B. ROUX, *J. Phys. Chem. Lett.*, 1, p. 183, 2010.
- [159] B.A. BAUER et S. PATEL, *J. Chem. Phys.*, 132, p. 024713, 2010.
- [160] M. KANDUC, A. NAJI, J. FORSMAN et R. PODGORNIK, *J. Chem. Phys.*, 132, p. 124701, 2010.

- [161] A.P. DOSSANTOS et Y. LEVIN, *Phys. Rev. Lett.*, 106, p. 167801, 2011.
- [162] M.M. REIF et P.H. HÜNENBERGER, *J. Chem. Phys.*, 134, p. 144104, 2011.
- [163] M.D. BAER, A.C. STERN, Y. LEVIN, D.J. TOBIAS et C.J. MUNDY, *J. Phys. Chem. Lett.*, 3, p. 1565, 2012.
- [164] D.J. TOBIAS, A.C. STERN, M.D. BAER, Y. LEVIN et C.J. MUNDY, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 64, p. 339, 2013.
- [165] Y. LEVIN, *Phys. Rev. Lett.*, 102, p. 147803, 2009.
- [166] H.J.C. BERENDSEN, J.R. GRIGERA et T.P. STRAATSMA, *J. Phys. Chem.*, 91, p. 6269, 1987.
- [167] J. CHANDRASEKHAR, D.C. SPELLMEYER et W.L. JORGENSEN, *J. Am. Chem. Soc.*, 106, p. 903, 1984.
- [168] W.L. JORGENSEN et J. TIRADO-RIVES, *J. Am. Chem. Soc.*, 110, p. 1657, 1988.
- [169] D.R. WHEELER et J. NEWMAN, *J. Phys. Chem. B*, 108, p. 18353, 2004.
- [170] P.T. VANDUIJNEN et M. SWART, *J. Phys. Chem. A*, 102, p. 2399, 1998.
- [171] S.Y. NOSKOV, G. LAMOUREUX et B. ROUX, *J. Phys. Chem. B*, 109, p. 6705, 2005.
- [172] D. ELKING, T. DARDEN et R.J. WOODS, *J. Comput. Chem.*, 28, p. 1261, 2007.
- [173] J. GASTEIGER et M. MARSILI, *Tetrahedron Lett.*, page 3181, 1978.
- [174] A.K. RAPPE et W.A. GODDARD, *J. Phys. Chem.*, 95, p. 3358, 1991.
- [175] S.W. RICK, S.J. STUART et B.J. BERNE, *J. Chem. Phys.*, 101, p. 6141, 1994.
- [176] V.M. ANISIMOV, G. LAMOUREUX, I.V. VOROBYOV, N. HUANG, B. ROUX et J.A.D. MACKERELL, *J. Chem. Theory Comput.*, 1, p. 153, 2005.
- [177] E. HARDER, V.M. ANISIMOV, I.V. VOROBYOV, P.E.M. LOPES, S.Y. NOSKOV, J.A.D. MACKERELL et B. ROUX, *J. Chem. Theory Comput.*, 2, p. 1587, 2006.
- [178] T.W. WHITFIELD, S. VARMA, E. HARDER, G. LAMOUREUX, S.R. REMPE et B. ROUX, *J. Chem. Theory Comput.*, 3, p. 2068, 2007.
- [179] J.F. TRUCHON, A. NICHOLLS, R.I. IFTIME, B. ROUX et C.I. BAYLY, *J. Chem. Theory Comput.*, 4, p. 1480, 2008.
- [180] C.M. BAKER, P.E.M. LOPES, X. ZHU, B. ROUX et J.A.D. MACKERELL, *J. Chem. Theory Comput.*, 6, p. 1181, 2010.
- [181] G. LAMOUREUX, J.A.D. MACKERELL et B. ROUX, *J. Chem. Phys.*, 119, p. 5185, 2003.

Références bibliographiques

- [182] G. LAMOUREUX, E. HARDER, I.V. VOROBYOV, B. ROUX et J.A.D. MACKE-
RELL, *Chem. Phys. Lett.*, 418, p. 245, 2006.
- [183] G. LAMOUREUX et B. ROUX, *J. Phys. Chem. B*, 110, p. 3308, 2006.
- [184] W. YU, P.E.M. LOPES, B. ROUX et A.D. MACKERELL, *J. Chem. Phys.*,
138, p. 034508, 2013.
- [185] H. YU, T.W. WHITFIELD, E. HARDER, G. LAMOUREUX, I.V. VOROBYOV,
V.M. ANISIMOV, J.A.D. MACKERELL et B. ROUX, *J. Chem. Theory Comput.*,
6, p. 774, 2010.
- [186] R. BAHADUR, L.M. RUSSEL et S. ALAVI, *J. Phys. Chem. B*, 111, p. 11989,
2007.
- [187] A.P. DOSSANTOS et Y. LEVIN, *Langmuir*, 28, p. 1304, 2012.
- [188] M. VAZDAR, E. PLUHAROVA, P.E. MASON, R. VACHA et P. JUNGWIRTH, *J.*
Phys. Chem. Lett., 3, p. 2087, 2012.
- [189] L. SUN, T. HEDE, Y. TU, C. LECK et H. AGREN, *J. Phys. Chem. B*,
116, p. 3198, 2012.
- [190] J.W. CALDWELL et P.A. KOLLMAN, *J. Phys. Chem.*, 99, p. 6208, 1995.
- [191] L. VIERERBLOVA et J. KOLAFKA, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13, p. 19925, 2011.
- [192] A. GHOUFFI et P. Malfreyt, *Phys. Review E*, 83, p. 051601, 2011.
- [193] A.M. ROWE et J.C.S. CHOU, *J. Chem. Eng. Data*, 15, p. 61, 1970.
- [194] Y. ZHANG, S.E. FELLER, B.R. BROOKS et R.W. PASTOR, *J. Chem. Phys.*,
103, p. 10252, 1995.
- [195] P. LINSE, *J. Chem. Phys.*, 86, p. 4177, 1987.
- [196] P.A. FERNANDES, M.N.D.S. CORDEIRO et J.A.N.F. GOMES, *J. Phys. Chem.*
B, 103, p. 6290, 1999.
- [197] S. ZEPPIERI, J. RODRIGUEZ et A.L. Lopez de RAMOS, *J. Chem. Eng. Data*,
46, p. 1088, 2001.
- [198] P. HAMPTON, T. DARDE, R. JAMES et T.H. WINES, *Oil Gas J.*, 99, p. 54,
2001.
- [199] J.L. RIVERA, C. MCCABE et P.T. CUMMINGS, *Phys. Review E*, 67, p. 011603,
2003.
- [200] E. MAYORAL et E. NAHMAD-ACHAR, *J. Chem. Phys.*, 137, p. 194701, 2012.
- [201] V.V. GINZBURG, K. CHANG et P.K. JOG, *J. Phys. Chem. B*, 115, p. 4654,
2011.

Références bibliographiques

- [202] S.J. MARRINK, A.H. de VRIES et A.E. MARK, *J. Phys. Chem. B*, 108, p. 750, 2004.
- [203] S.J. MARRINK, H.J. RISSELADA, S. YEFIMOV, D.P. TIELEMAN et A.H. de VRIES, *J. Phys. Chem. B*, 111, p. 7812, 2007.

Liste des publications

Articles publiés :

Prediction of the temperature dependence of the surface tension of SO₂, N₂, O₂, and Ar by Monte Carlo molecular simulations. J.-C. Neyt, A. Wender, V. Lachet, P. Malfreyt, *J. Phys. Chem. B*, **2011**, 115, 9421-9430

Modeling the Pressure Dependence of Acid Gas + n-Alkane Interfacial Tensions Using Atomistic Monte Carlo Simulations. J.-C. Neyt, A. Wender, V. Lachet, P. Malfreyt, *J. Phys. Chem. C*, **2012**, 116, 10563-10572

Molecular modeling of the liquid-vapor interfaces of a multi-component mixture : Prediction of the coexisting densities and surface tensions at different pressures and gas compositions. J.-C. Neyt, A. Wender, V. Lachet, A. Ghoufi, P. Malfreyt, *J. Chem. Phys.*, **2013**, 139, 024701

Prediction of the concentration dependence of the surface tension and density of salt solutions : atomistic simulations with polarizable and nonpolarizable models. J.-C. Neyt, A. Wender, V. Lachet, A. Ghoufi, P. Malfreyt, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2013**, 15, 11679-11690

Nanoconfined Electrolyte Solutions in Porous Hydrophilic Silica Membranes. R. Renou, A. Ghoufi, A. Szymczyk, H. Zhu, J.-C. Neyt, P. Malfreyt, *J. Phys. Chem. C*, **2013**, 117, 11017-11027

Liste de publications

Article accepté et publié prochainement :

How does the electronic continuum model perform in the prediction of the surface tension of salt solutions? J.-C. Neyt, A. Wender, V. Lachet, A. Szymczyk, A. Ghoufi, P. Malfreyt, *Chem. Phys. Lett.*, **2014**

Articles soumis :

Quantitative predictions of the interfacial tensions of liquid-liquid interfaces through atomistic and coarse grained models. J.-C. Neyt, A. Wender, V. Lachet, A. Ghoufi, P. Malfreyt.

Résumé : La prédiction de valeurs de tension interfaciale des fluides est capitale dans de nombreuses applications industrielles. Les techniques de simulation moléculaire et l'évolution rapide des moyens de calcul intensif permettent depuis quelques années de prédire des valeurs de tension interfaciale pour des systèmes complexes. Des travaux concernant des équilibres liquide / vapeur des corps purs SO_2 , O_2 , N_2 et Ar montrent que les modèles choisis pour chaque molécule peuvent influencer la qualité des prédictions de tension interfaciale. Des simulations d'équilibres gaz acide / alcane de type CO_2 / *n*-butane, CO_2 / *n*-décane et H_2S / *n*-pentane ont ensuite été réalisées. Elles ont mis en évidence l'efficacité des méthodes de simulation de type Monte Carlo pour la prédiction des tensions interfaciales pour de tels systèmes. L'étude de systèmes ternaires H_2O / N_2+CH_4 et H_2O / $\text{CO}_2+\text{H}_2\text{S}$ a par ailleurs montré que le recours à la dynamique moléculaire pouvait faciliter l'équilibration des systèmes simulés, rendant plus efficace la prédiction des tensions interfaciales. L'étude d'équilibres liquide / vapeur de saumures de chlorure de sodium a permis de mettre en évidence l'efficacité de certains potentiels non-polarisables pour la prédiction de l'évolution de la tension interfaciale avec la molarité de sel. Les modèles polarisables de type core-shell choisis ne permettent de prédire ni les masses volumiques, ni les tensions interfaciales. Enfin, L'étude d'équilibres eau / alcane en présence de sel ou de méthanol a montré que les méthodes de dynamique moléculaire permettaient de prédire quantitativement des valeurs de tension interfaciale pour ce type d'interface. L'effet de l'alcool abaissant la tension interfaciale a bien été observé, tout comme son placement préférentiel à l'interface.

Mots clés : Tension interfaciale, simulation moléculaire, méthodes de Monte Carlo, dynamique moléculaire, corps purs, gaz acides, mélanges binaires, adsorption, mélanges ternaires, solubilité, saumures, polarisabilité, équilibres liquide / liquide

Abstract : The prediction of interfacial tension of fluids is critical for many industrial applications. Advances in molecular simulation, and the recent evolution of supercomputing calculations allow for some years to predict the values of interfacial tension for complex systems. A work involving liquid / vapor equilibrium of pure compounds SO_2 , O_2 , N_2 and Ar show that the models used can impact the quality of the prediction. Simulations of acid gas / alkane equilibrium such CO_2 / *n*-butane, CO_2 / *n*-decane or H_2S / *n*-pentane were then performed. They have demonstrated the performance of methods of Monte Carlo simulations for the reproduction of interfacial tensions for such system. The study of ternary systems H_2O / N_2+CH_4 and H_2O / $\text{CO}_2+\text{H}_2\text{S}$ has also shown that using molecular dynamics could help the equilibration of the simulated systems. The study of liquid / vapor equilibria of sodium chloride brines show that certain non-polarizable models perform very well to predict the changes in the interfacial tension with the molarity of salt. The core-shell polarizable models based on the Drude oscillator model chosen did not allow to predict brines densities and the interfacial tensions. Finally, the study of water / alkane equilibria in the presence of salt or methanol showed that the molecular dynamics methods allow to predict quantitatively interfacial tension values for this kinds of interfaces. The effect of alcohol lowering the interfacial tension has been observed : this small surfactant populate the interfacial region at weak concentration.

Keywords : surface tension, molecular simulation, Monte Carlo, molecular dynamics, acid gas, binary mixtures, adsorption, ternary mixtures, brines, polarizability, liquid/liquid equilibrium